



**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia de Energia**

**PREPARO E APLICAÇÃO DA HIDROTALCITA PARA
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

**Autor: Isabela Cristina Curado
Orientador: Dr^a Grace Ferreira Ghesti
Co-orientador: Dr^o Emerson Léo Schultz**

**Brasília, DF
2015**



ISABELA CRISTINA CURADO

**PREPARO E APLICAÇÃO DA HIDROTALCITA PARA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Dr^a. Grace Ferreira Ghesti

Co-Orientador: Dr. Emerson Léo Schultz

**Brasília, DF
2015**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação*

Curado, Isabela Cristina.

Preparo e Aplicação da Hidrotalcita para Produção de Biodiesel. Isabela Cristina Curado. Brasília: UnB, 2015. 63 p. : il. ; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília Faculdade do Gama, Brasília, 2015. Orientação: Grace Ferreira Ghesti.

1. Palavra Chave. 2. Palavra chave. 3. Palavra chave3 I. Ghesti, Grace Ferreira. II. Preparo e Aplicação da Hidrotalcita para Produção de Biodiesel

CDU Classificação



REGULAMENTO E NORMA PARA REDAÇÃO DE RELATÓRIOS DE PROJETOS DE GRADUAÇÃO FACULDADE DO GAMA - FGA

Isabela Cristina Curado

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em 01/07/2015 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof. Dr^a: Grace Ferreira Ghesti, UnB/ IQ
Orientador

Dr^a: Itânia Pinheiro Soares, Embrapa
Membro Convidado

Prof. Dr^a: Juliana Petrocchi Rodrigues, UnB/ FGA
Membro Convidado

Brasília, DF
2015

Esse trabalho é dedicado à minha
família e às pessoas especiais na minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus primeiramente pelas bênçãos e por estar sempre presente na minha vida de formas inexplicáveis.

Aos meus pais, Henrique e Tereza, pelo exemplo cotidiano, por sempre confiarem em mim e me proporcionarem as oportunidades para alcançar meus sonhos.

Aos meus irmãos, Camila e Henrique Filho, pelo ombro fraterno em todos os momentos e pelas risadas compartilhadas diariamente.

Aos meus avós, José Carlos e Zulena, Marly e Diógenes (in memoriam) por educarem tão bem meus pais, pelo apoio e palavras de sabedoria. Aos meus tios e tias. À minha família.

Al mio angelo Gabriele Bosco che nonostante siamo lontani, lui è il mio supporto, grazie mille. Ringrazio anche alla sua bellissima famiglia.

Ao pessoal super atencioso do LabCat, Rafael, Amanda e em especial a Munique pela ajuda nos experimentos e apoio nas horas mais difíceis.

Aos meus amigos espalhados pelo Brasil e pelo mundo, dentre esses aqueles que eu tive o prazer de conhecer no meu intercâmbio. Obrigada pelos momentos inesquecíveis.

A minha orientadora Grace Ghesti que me acompanha desde os primeiros semestres com tanta paciência e força de vontade. Sempre me ajudou a crescer e me deu muitas oportunidades para o aprendizado. A minha gratidão e meu muito obrigada.

Aos professores que me acompanharam na caminhada até a graduação, em especial a coordenadora do curso, Juliana, por ter me auxiliado a crescer tanto na universidade quanto pessoalmente.

À Embrapa Agroenergia pela estrutura oferecida e apoio científico. Aos meus orientadores de estágio na unidade, Emerson e Itânia.

Às pessoas que direta e indiretamente me auxiliaram nessa jornada, o meu enorme muito obrigada!

“Se um dia tiver que escolher entre o mundo e o amor, lembre-se: se escolher o mundo ficará sem o amor, mas se escolher o amor com ele você conquistará o mundo. ”

Albert Einstein

RESUMO

Com o aumento do consumo energético mundial, a forte dependência dos combustíveis fósseis torna-se cada vez mais inviável. Com problemas ambientais, devido à sua combustão, ocasionando emissão de gases poluentes, e ao seu esgotamento de recursos, objetiva-se diversificar a matriz energética, focando nas fontes renováveis ou em processos mais ambientalmente amigáveis. O biodiesel é um biocombustível líquido importante no setor de transportes, para os veículos de motor de ciclo diesel, e por apresentar grande potencial na substituição total ou parcial, na forma de blends, pesquisas na otimização da sua produção estão sendo realizadas. Atualmente, de acordo com a legislação federal, o diesel comercializado em todo território nacional deve conter 7% (v/v) de biodiesel. Nesse contexto, a busca por catalisadores heterogêneos é de extrema importância para processos cada vez mais sustentáveis e para alcançar melhores rendimentos. Pode-se citar dentre eles, a hidrotalcita a qual é um composto mineral chamado também de argilas aniônicas e que pode ser sintetizado. Com vantagens atrativas tais como: recuperação ao final do processo, reuso, uma produção mais limpa de produtos e subprodutos e devido à sua preparação ser considerada de baixo custo e reprodutível, o objetivo desse trabalho foi estudar a sua síntese e aplicá-la na produção de biodiesel. Os resultados das hidrotalcitas preparadas foram comparadas com uma hidrotalcita comercial. A partir do método da co-precipitação, todas apresentaram formação cristalina características e parâmetros semelhantes a da hidrotalcita mineral. Das reações de biodiesel, o melhor rendimento encontrado foi de 100%, com uma temperatura reacional de 100°C por 4h, em uma razão óleo de soja: metanol de 1:18 e 10% (m/m) de catalisador. Essas condições foram otimizadas, pois foi possível diminuir a temperatura para uma melhor conversão. Além disso, a hidrotalcita calcinada a 550°C foi eficaz para a reação de transesterificação, podendo ser melhorado o seu desempenho em futuros testes.

Palavras-chave: Hidrotalcita, Catálise Heterogênea, Biodiesel.

ABSTRACT

With the increase of global energy consumption, the strong dependence on fossil fuels becomes increasingly untenable. With environmental problems due to its combustion that results in greenhouse gas emissions, and their exhausted resources, the objective is to diversify the energy matrix, focusing on renewable sources or more environmentally friendly processes. Biodiesel is a liquid biofuel very important in the transportation sector, for motor vehicle diesel cycle, and because of its great potential in full or partial substitution in the form of blends, research on the optimization of its production are being developed. Currently, according to federal law, the diesel marketed throughout the country must contain 7% (v / v) of biodiesel. In this context, the search for heterogeneous catalysts is of extremely important to increase sustainable processes and to achieve better yields. It could be mentioned among them, which hydrotalcite is a mineral compound also called anionic clays that can be synthesized. With attractive advantages as: the recovery at the end of the process, reuse, cleaner production products and by-products and because of their preparation be considered inexpensive and reproducible, the objective of this work was to study their synthesis and apply them in biodiesel production. The results of the prepared hydrotalcites were compared with a commercial hydrotalcite. From the coprecipitation method, all of them showed crystalline characteristics and parameters similar to mineral hydrotalcite.. In the reactions of biodiesel, the best performance was 100%, with a reaction temperature of 100 °C for 4h in a soybean oil and methanol ratio: 1:18 and 10% (w / w) catalyst. These conditions were optimized because it was possible to reduce the temperature to a better conversion. In addition, the hydrotalcite calcined at 550 °C was effective for transesterification reaction and may be improved their performance in future tests.

Keywords: Hydrotalcite, Heterogeneous Catalysis, Biodiesel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Reação de Transesterificação (GHESTI, 2009).....	21
Figura 2. Mecanismo da Reação para Catalisadores Básicos (GHESTI, 2009)	24
Figura 3. Estrutura da hidrotalcita (adaptado de Navarrete (2007)).....	26
Figura 4. Esquema de Possíveis Aplicações da Hidrotalcita	27
Figura 5. Etapas do Processo de Síntese da Hidrotalcita.....	28
Figura 6. Esquema da Adição da Solução A à B (adaptado de Lotina (2012))	35
Figura 7. Sistema de Filtração e Lavagem (adaptado de Lotina (2012))	36
Figura 8. Sistema para a análise de Adsorção de CO ₂ (MACEDO, 2003)	38
Figura 9. Sistema para a Reação de Transesterificação (adaptado de MACEDO (2003))	40
Figura 10. Análise de DTG da HT (a) HT-0,20 e (b) HT-0,25	45
Figura 11. Análise de TG das Hidrotalcitas: (a) HT-550, (b) HT-0,20, (c) HT- 750, (d) HT-0,25, (e) HT-COM	45
Figura 12. Decomposição da Hidrotalcita com o aumento da temperatura (VILLANUEVA, 2005).....	46
Figura 13. Difrátogramas das Hidrotalcitas não Calcinadas (a) HT-COM, (b) HT-750, (c) HT-550, (d) HT-0,25, (e) HT-0,20.....	47
Figura 14. Cella unitária com os parâmetros (a) e (c) (adaptado Villanueva (2005)).....	48
Figura 15. DRX HT-550 calcinada e HT Não Calcinada (a) HT-550 não calcinada e (b) HT-550 calcinada.....	50
Figura 16. Influência da Quantidade de Catalisador na Reação, Temperatura de Reação 100°C: (a) HT-COM, (b) HT-0,20, (c) HT-0,25, (d) HT-550 e (e) HT-750.	56

Figura 17. Conversão <i>versus</i> Razão Molar Óleo-Metanol (HT-COM)	57
Figura 18. Sobreposição Biodiesel B100 e o Biodiesel100% obtido utilizando a HT-COM.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Aplicação da Hidrotalcita na produção de biodiesel a partir de óleo de soja.....	32
Tabela 2. Nomenclatura das Hidrotalcitas	33
Tabela 3. Valores referentes a Solução A	34
Tabela 4. Valores referentes a Solução B	35
Tabela 5. Análises Químicas do Biodiesel B100 Laboratorial.....	41
Tabela 6 – Composição das hidrotalcitas	42
Tabela 7. Composição Elementar das hidrotalcitas	43
Tabela 8. Razão Molar Al/(Al+Mg) para as hidrotalcitas.....	44
Tabela 9. Valores dos Espaçamentos nas Hidrotalcitas não calcinadas	49
Tabela 10. Caracterização básica das hidrotalcitas por adsorção de CO ₂	51
Tabela 11. Índice de Acidez do Óleo de Soja	52
Tabela 12. Taxa de conversão das reações de transesterificação em diferentes condições	53
Tabela 13. Valores dos Parâmetros de TON e TOF	54

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

CHN - Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio.

DRX - Difração de Raios X.

DTA - Análise Térmica Diferencial.

DTG - Termogravimetria Derivada.

FRX/EDX - Fluorescência de raios X por energia dispersiva.

GEE - Gases de efeito estufa

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

TG - Termogravimetria.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS.....	18
2.1 OBJETIVOS GERAIS	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3. REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1 BIODIESEL	19
3.1.1. Transesterificação	20
3.2 CATÁLISE.....	21
3.2.1. Catálise na Transesterificação.....	21
3.2.1 Mecanismo da Reação de Transesterificação usando Catalisadores Heterogêneos Básicos	23
3.3 HIDROTALCITA	24
3.3.1. Preparação da Hidrotalcita	27
3.3.2. Tratamento Térmico da Hidrotalcita.....	29
3.4 APLICAÇÃO DA HIDROTALCITA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	30
4. METODOLOGIA	33
4.1 SÍNTESE DA HIDROTALCITA.....	33
4.1.1. Materiais	34
4.1.2. Preparo dos Catalisadores	34
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	37
4.2.1. Adsorção de CO ₂	37
4.2.2. Análise Elementar (CHN)	38
4.2.3. Análise Térmica	39
4.2.4. Difração de Raio X (DRX).....	39
4.2.5. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX)	39
4.3 A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO – BIODIESEL.....	39

4.3.1. Materiais	39
4.3.2. A Transesterificação	40
4.3.3. Índice de Acidez	40
4.3.4. Análise do Biodiesel	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS HIDROTALCITAS	42
5.1.1. Análise Elementar (CHN e EDX/FRX)	42
5.1.2. Análise Térmica (TG/DTG/DTA)	44
5.1.3. Difração de Raio-X (DRX)	47
5.1.4. Adsorção de CO ₂	50
5.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL	51
5.2.1. Índice de Acidez do Óleo	51
5.2.3. Ensaio Catalítico	52
6. CONCLUSÃO	59
Bibliografia.....	60

1. INTRODUÇÃO

Desde o começo do século XXI, notou-se uma maior preocupação ambiental, em relação aos gases poluentes altamente prejudiciais provenientes do processo de combustão que utilizam fontes fósseis tanto em aplicações móveis como em estacionárias. Segundo dados do Agência Internacional de Energia - *IEA* (2011), a emissão desses gases irá mais que dobrar até o ano de 2050. Além disso, questões de ordem econômica relacionadas com o aumento dos custos da energia, provocadas pela diminuição das reservas de combustíveis fósseis e/ou pela necessidade de maior tratamento dos gases de exaustão, também têm inquietado a sociedade humana nos últimos anos (DOVÌ et al., 2009). No entanto, há uma série de desvantagens em relação a dependência energética dessas fontes, como a alta emissão de gases do efeito estufa a partir de sua queima e a crescente demanda de energia devido ao desenvolvimento econômico, industrial e dos transportes, principalmente nos países em desenvolvimento (DEMIRBAS, 2009; TARIQ; ALI; NASIRKHALID, 2012).

Nesse contexto, com a necessidade de novas fontes de energia, econômica, social e ambientalmente sustentáveis, o interesse por fontes renováveis tem se intensificado nos últimos anos. No Brasil, por exemplo, 46,3% da matriz energética nacional é composta por energias renováveis, como biomassa, eólica, solar, hidráulica, dentre outros (EPE, 2011). Destaca-se, então, a biomassa em substituição aos combustíveis fósseis. Essa é definida como material orgânico proveniente de plantas, vegetais, resíduos agrícolas, dentre outros (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012). A energia gerada a partir da sua conversão é chamada de bioenergia e pode ser usada em forma de calor, eletricidade e biocombustíveis (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014).

O termo biocombustíveis engloba combustíveis produzidos a partir da biomassa, sendo esses sólidos, como o biocarvão, gasosos, como o biogás e o biohidrogênio, ou líquidos, como o biodiesel, o bioetanol e o bioquerosene. Esses biocombustíveis líquidos apresentam grande potencial, no que tange o setor de transportes, de não só complementar os combustíveis fósseis, como na forma de blends, mas também de substituí-los completamente (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2011; DEMIRBAS, 2009).

Dentre esses, ressalta-se o biodiesel, que é cada vez mais utilizado, principalmente no setor de transportes (DEMIRBAS, 2009). Considerado um combustível biodegradável, proveniente de fontes oleaginosas vegetais e/ou animal, esse possui algumas vantagens sobre o diesel, como redução nas emissões de dióxido de enxofre (SO₂) e de fuligem. Com isso, em algumas regiões do mundo, a demanda para a sua produção deve dobrar ou triplicar até 2020 (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014; ZABETI; DAUD; AROUA, 2009).

Para sua produção, o processo industrial mais utilizado é a reação de transesterificação, ou seja, a reação de triglicerídeos (óleos e gorduras vegetais ou animais) com um álcool na presença de um catalisador. Além do biodiesel, é gerado um subproduto, o glicerol (HELWANI et al., 2009). Nessa reação, há vários fatores que interferem em seu rendimento, como o catalisador utilizado. Apesar dos processos industriais estarem estabelecidos com o uso de catalisadores homogêneos, o interesse na pesquisa acadêmica está cada vez mais voltado ao desenvolvimento de catalisadores heterogêneos. Esses são mais sustentáveis, com possibilidade de reuso, fornecendo um subproduto (glicerol) com maior valor agregado (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014). A escolha de um catalisador apropriado que atenda às características físico-químicas do processo para um melhor rendimento, considerando as condições adequadas de reação, é um dos grandes desafios das indústrias recentemente (HELWANI et al., 2009; ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014).

A hidrotalcita, dentre as suas diversas aplicações, pode ser utilizada como catalisador heterogêneo (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). Devido à sua alta atividade catalítica, e alta resistência na presença de água e ácidos graxos livres, o seu estudo se torna favorável, visto que essas suas características são relevantes no que diz respeito aos fatores que interferem a reação de transesterificação (SANTACESARIA et al., 2012; HELWANI et al., 2009).

Devido às características citadas por Cavani, Trifirò e Vaccari (1991), o estudo desse catalisador tem como principais vantagens sua fácil reprodutividade e baixo custo. Com isso, esse trabalho visa analisar e preparar a hidrotalcita, caracterizando-a, a fim de aprofundar seu potencial no que tange a produção de biodiesel.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo do trabalho foi realizar uma revisão da literatura sobre a preparação e síntese da hidrotalcita e estudar sua aplicação na produção de biodiesel por meio da reação de transesterificação.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos:

- Sintetizar as hidrotalcitas, variando alguns parâmetros durante a sua preparação;
- Caracterizar esses catalisadores por algumas técnicas tais como difração de raio X (DRX), análise elementar (CHNS/EDX/FRX) e análises térmicas (TG/DTG/DTA);
- Analisar as características das hidrotalcitas, e também sua basicidade;
- Testar a atividade catalítica das hidrotalcitas sintetizadas comparando com uma hidrotalcita comercial na reação de transesterificação.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

Os biocombustíveis podem ser definidos como combustíveis produzidos a partir da biomassa, sendo esses líquidos, gasosos ou sólidos. (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA, 2011). O Brasil é considerado o segundo maior produtor de biocombustíveis sendo responsáveis por fornecer cerca de 23% da energia no setor de transporte rodoviário em 2009 (CRUZ; SOUZA; CORTEZ, 2014).

Dentre suas inúmeras vantagens, os biocombustíveis possuem grande apelo ambiental, por serem biodegradáveis e por emitirem durante a sua combustão menos gases do efeito estufa (GEE), como compostos contendo enxofre. Na sua queima há uma menor liberação de CO₂ pois durante o processo de crescimento da biomassa parte dele é absorvido. Porém, isso não ocorre quando se trata de fontes não-renováveis (DERMIRBAS, 2008). Como relatado por Dermirbas, 2009, a redução das emissões de GEE provenientes do uso de biocombustíveis são cerca de 35% em relação ao combustível fóssil.

3.1 BIODIESEL

O biodiesel é um biocombustível que pode ser obtido a partir de fontes oleaginosas de origem vegetal e animal produzido a partir da reação de transesterificação, sendo essa a mais comum para sua produção (HELWANI et al., 2009; TARIQ; ALI; NASIRKHALID, 2012).

É considerado um biocombustível mais biodegradável e quimicamente menos tóxico que o diesel. Além disso, algumas características físico-químicas são muito similares com as do diesel, como: boa lubrificação e alta cetanagem (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014; ZABETI; DAUD; AROUA, 2009).

Segundo Resolução da ANP (Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis) nº45 de 26/08/2014, o biodiesel é definido como “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir

da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no regulamento técnico”. Além da responsabilidade de regular e fiscalizar esse biocombustível, a ANP determina especificações técnicas em relação às características físico-químicas que são determinadas por normas nacionais, como a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), e internacionais, como a da "American Society for Testing and Materials" – Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM), da "International Organization for Standardization" – Organização Internacional para Padronização (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" – Comitê Europeu de Normalização (CEN) (ANP, 2014).

No Brasil, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, o PNPB, foi criado em dezembro de 2004, com o objetivo de gerir a produção de biodiesel no País. Com isso a mistura de biodiesel ao diesel fóssil iniciou-se na mesma época, porém em caráter autorizativo. A introdução regulamentada do biodiesel na matriz energética brasileira se deve ao fato da aplicação da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que tornou obrigatório a adição inicial de 2% de biodiesel ao diesel comercializado. Atualmente, esse percentual é de 7%, devido à Medida Provisória 647/2014. Dentre os benefícios citados pelo próprio programa, cita-se: reduzir as importações do diesel, contribuir para preservar o meio ambiente, promover a inclusão social, através da agricultura familiar, pois estimula a formação de cooperativas de produtores, reforçar o uso de fontes renováveis, diversificar a matriz energética (MME, 2004, 2014).

3.1.1. Transesterificação

Sendo o método mais usado comercialmente para produzir biodiesel, a transesterificação consiste na reação entre um mol de triglicerídeo (fonte oleaginosa ou gordura animal) com 3 mols de um álcool de cadeia curta, geralmente metanol e etanol, sendo o metanol amplamente utilizado devido à sua alta reatividade, sua disponibilidade e por ser de baixo custo (ZABETI; DAUD; AROUA, 2009; ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014). Assim, na presença de um catalisador ocorre a formação de 3 mol de ésteres (biodiesel) e 1 mol de subproduto: o glicerol, como observado na Figura 1.

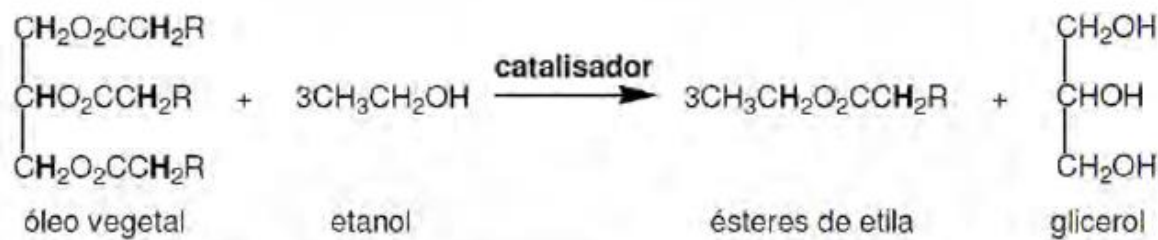


Figura 1. Reação de Transesterificação (GHESTI, 2009)

Como é uma reação reversível, o excesso de álcool torna-se uma alternativa para deslocar o equilíbrio da reação para os produtos (HELWANI et al., 2009). Outros fatores que influenciam na reação de transesterificação são a natureza da matéria-prima, quantidade e tipo de catalisador e condições experimentais como tempo de reação, grau de agitação, proporção álcool e óleo, temperatura reacional (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014; HELWANI et al., 2009).

3.2 CATÁLISE

A indústria química desenvolveu-se de forma intensa nos últimos anos. A catálise está presente em cerca de 90% dos processos químicos em ao menos um dos passos das reações. A definição de catalisador segundo União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) é: “uma substância que aumenta a velocidade da reação sem modificar a energia padrão global de Gibbs da reação.” Para catálises mais eficientes, são necessárias melhorias na seletividade e na atividade catalítica do material empregado. (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012).

3.2.1. Catálise na Transesterificação

Existem dois tipos de catalisadores: os homogêneos e os heterogêneos, e ambos ainda podem ser divididos entre básicos, ácidos e enzimáticos. Os catalisadores homogêneos são os mais utilizados pela indústria, uma vez que apresentam maior taxa de conversão e baixo custo (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014).

Os catalisadores homogêneos são compostos que estão no mesmo estado físico que os reagentes, e por isso uma das suas maiores desvantagens é a questão de sua neutralização e remoção do meio reacional, uma vez que não são recuperados no final do processo, pois a sua separação dos produtos requer mais equipamentos e mais etapas o que podem ocasionar gastos maiores na produção (ZABETI; DAUD; AROUA, 2009; ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014).

Os catalisadores básicos, como o NaOH e o KOH, apesar de serem de baixo custo e alta atividade catalítica, (TARIQ; ALI; NASIRKHALID, 2012) são cáusticos e higroscópicos (HELWANI et al., 2009). Além disso, na presença de ácidos graxos livres (AGLs) na fonte de triglicerídeos, esses passam a ser consumidos na reação, favorecendo a formação de sabão (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014) e diminuindo seu rendimento (ZABETI; DAUD; AROUA, 2009). Outro problema na sua utilização é no processo de lavagem, pois são utilizadas grandes quantidades de água para a eliminação do catalisador (REYERO et al., 2013).

Na transesterificação também podem ser empregados catalisadores homogêneos ácidos, como o H_2SO_4 , pois são insensíveis a presença de AGLs, uma vez que também catalisa reações de esterificação, porém o tempo de reação é lento. Entretanto, a sua alta corrosividade exige equipamentos mais sofisticados, resistentes à corrosão (ZABETI; DAUD; AROUA, 2009; ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014).

Por outro lado, os catalisadores heterogêneos, estão sendo cada vez mais pesquisados, com o objetivo de desenvolvê-los e otimizá-los (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014). Benéficos ao meio ambiente, por estarem em um estado diferente dos reagentes e apresentarem facilidades e redução de etapas de neutralização após a reação. Além disso, existe a possibilidade de serem reusados e reutilizados, sendo assim, aplicáveis também em processos contínuos (ZABETI; DAUD; AROUA, 2009). Os catalisadores heterogêneos de caráter ácido apresentam desempenho inferior quando comparados aos de caráter básico. Esses, apesar de apresentarem algumas desvantagens como, necessidade de altas temperaturas e de maior tempo de reação para obtenção de altos rendimentos, (LI et al., 2011) são resistentes as condições extremas de reação como alta pressão e temperatura (HELWANI et al., 2009).

Por esse motivo, uma gama de catalisadores básicos vem sendo pesquisada para a síntese do biodiesel. Alguns exemplos são: óxidos metálicos como CaO , MgO , SrO , carbonatos como MgCO_3 , BaCO_3 , zeólitas básicas e as hidrotalcitas (HELWANI et al., 2009; SEMWAL et al., 2011). As zeólitas, apesar de apresentarem alta seletividade na produção de biodiesel, podem não gerar altas taxas de conversão devido à sua limitação quanto ao tamanho da molécula a ser sintetizada, pois seus canais podem dificultar a passagem de moléculas maiores e assim, sua difusão no espaço cristalino. Já as hidrotalcitas possuem características favoráveis na produção de biodiesel, pois a presença de água, apesar de comprometer a atividade de alguns catalisadores heterogêneos, pouco afeta as hidrotalcitas (TAPANES, 2008). Essas últimas possuem vantagens como o fácil preparo e baixo custo (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014). Com isso, devido a essas características, os catalisadores heterogêneos básicos têm potencial na substituição dos homogêneos como NaOH e KOH , visando reduzir a geração de efluentes nas lavagens da produção de biodiesel. (TICHIT et al., 1995).

3.2.1 Mecanismo da Reação de Transesterificação usando Catalisadores Heterogêneos Básicos

A hidrotalcita é um catalisador heterogêneo sólido de caráter básico utilizado na produção de biodiesel. Sua atividade é caracterizada por possuir sítios ativos de Bronsted e Lewis (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014).

A explicação do mecanismo da reação é classificada como catálise de Bronsted e Lewis. Como a literatura não justifica claramente o mecanismo que ocorre na superfície do catalisador, duas hipóteses existem para a reação de transesterificação: a do tipo sítio único, baseada no mecanismo de Eley-Rideal (modelo ER), e a de sítios duplos, baseada no mecanismo de Langmuir e Hinshelwood, de sítios duplos (modelo LH) (ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011; SHARMA et al., 2011). No entanto, segundo Sharma et al (2011) e Endalew, Kiros e Zanzi (2011), o modelo ER é o mais considerado para fundamentar a catálise heterogênea na transesterificação.

A reação dos sítios básicos de Lewis ou Bronsted inicia-se pela interação do álcool com o catalisador. A partir dessa interação o grupo alcóxido é formado, o qual

interage com os triglicerídeos, atacando o carbono do grupo carbonila, de forma a aumentar a conversão do óleo em produtos (biodiesel e glicerol). Em seguida, ocorre a protonação desse carbono, levando ao aumento da sua eletrofilicidade e tornando-o mais vulnerável para o ataque nucleofílico (SHARMA et al., 2011). Esse é o mecanismo ER, esquematizado na Figura 2. Quanto mais básicos os sítios ativos, mais favorável é a formação das espécies alcóxido, influenciando assim, a velocidade da reação (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014).

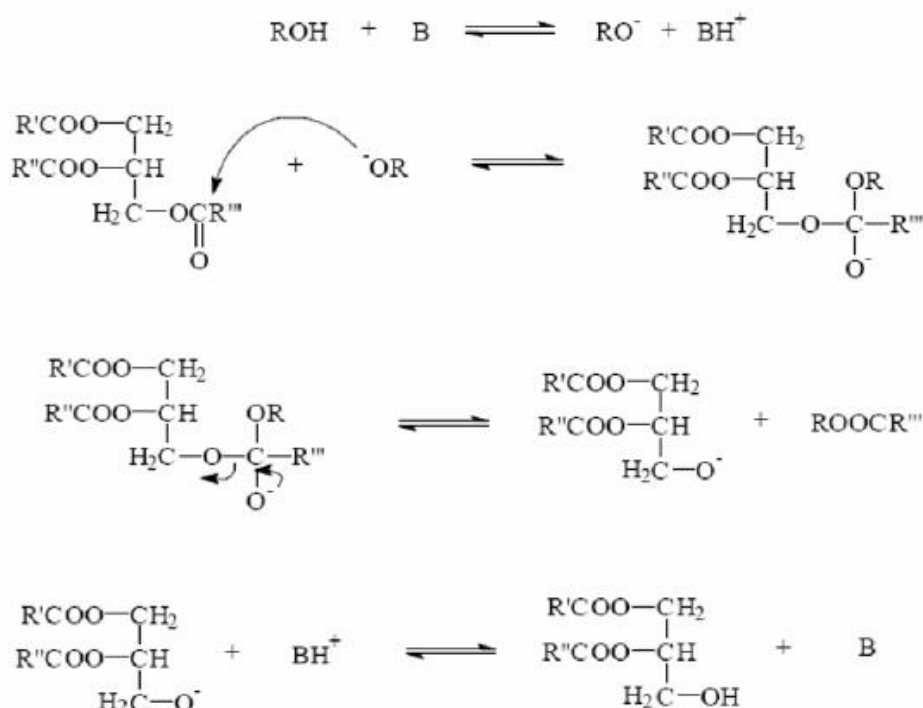
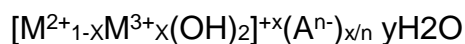


Figura 2. Mecanismo da Reação para Catalisadores Básicos (GHESTI, 2009)

3.3 HIDROTALCITA

Segundo Villanueva (2005) e Navarrete (2007), os compostos de hidrotalcita são materiais representados pela seguinte forma geral:



Sendo:

M^{2+} = cátion metálico divalente;

M^{3+} = cátion metálico trivalente;

A^{n-} = ânion de compensação;

y = moléculas de água;

x = fração de cátions trivalentes $M^{3+}/[M^{3+} + M^{2+}]$

Ligada ao mineral natural brucita $Mg(OH)_2$, a hidrotalcita mineral possui como cátion metálico divalente o Magnésio (Mg) e o Alumínio (Al), como trivalente. O ânion presente é o carbonato CO_3^{-2} (ANDRADE, 1997), o valor de x é igual a 0,25, e a quantidade de mols de moléculas de água é 4. Assim, sua fórmula molecular atual é $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Os compostos de hidrotalcita, que podem ser sintetizados ou naturais, são conhecidos como argilas aniônicas. Devido à substituição parcial dos cátions divalentes (Mg^{+2}) por cátions trivalentes (Al^{+3}), forma-se uma carga positiva na folha de hidroxila. Assim, os ânions $(CO_3)^{-2}$ alocam-se nas camadas intermediárias de forma a compensar o excesso de cargas positivas. Com isso, define-se como hidroxicarbonatos carregados positivamente com as suas camadas preenchidas com ânions e moléculas de água, representado pela Figura 3. (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012; NAVARRETE, 2007; CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

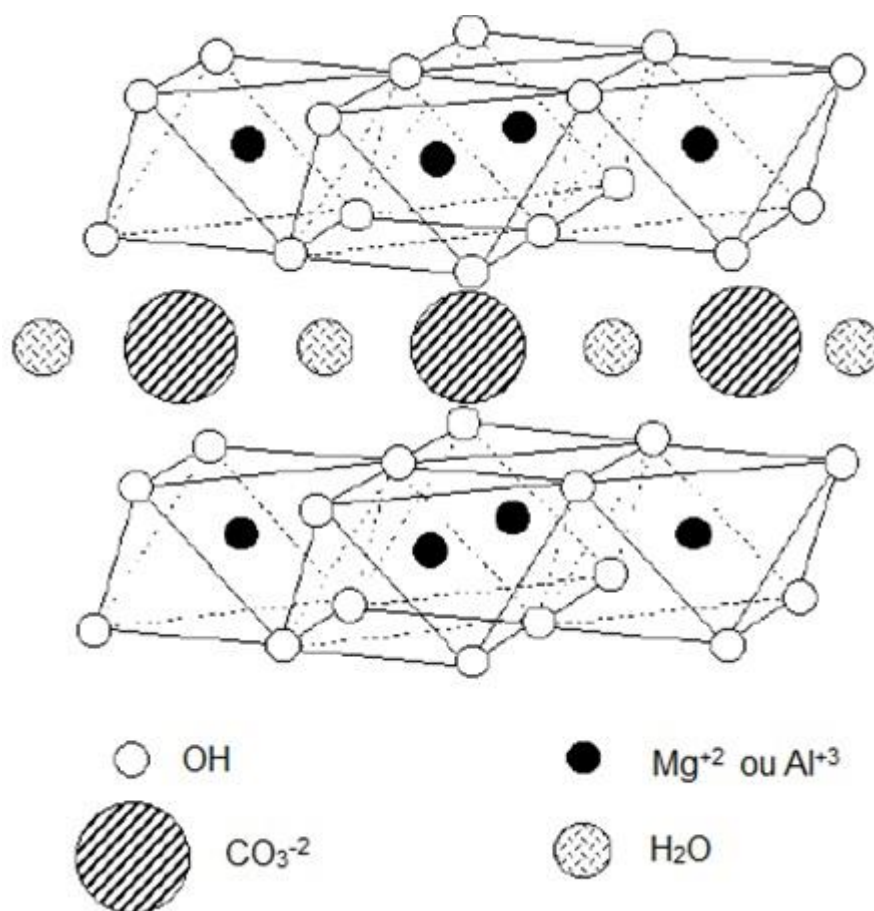


Figura 3. Estrutura da hidrotalcita (adaptado de Navarrete (2007))

Segundo Navarrete (2007), a hidrotalcita possui várias funções importantes em processos catalíticos e devido à sua versatilidade, é possível realizar modificações para obter melhores resultados. Dessa forma, é aplicável em diversas áreas, como catalisadores heterogêneos, em processos de hidrogenação e reforma, adsorventes e trocadores de íons, como observado na Fig (4) (GALINDO et al., 2014; CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). É possível justificar tal aplicabilidade devido às constantes trocas aniônicas, sua capacidade adsorvente, sua extensa área superficial e também a estabilidade e homogeneidade dos produtos gerados (HELWANI et al., 2009).

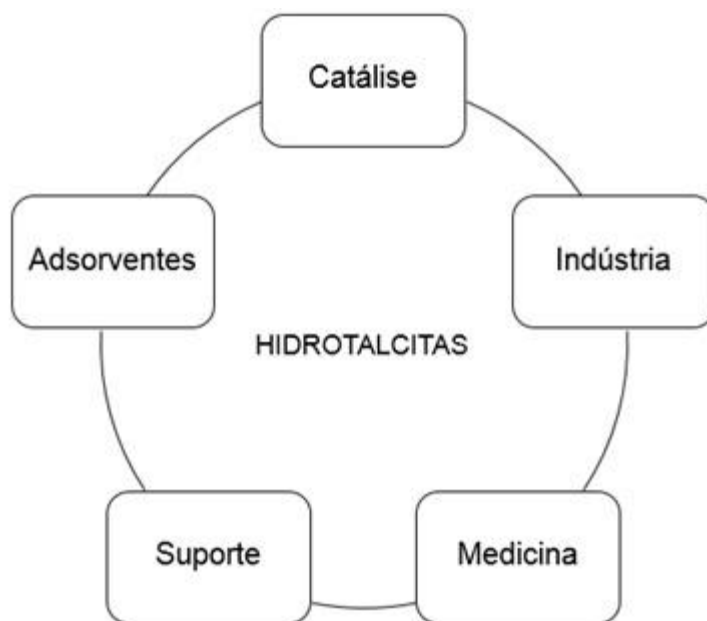


Figura 4. Esquema de Possíveis Aplicações da Hidrotalcita

Segundo Cavani, Trifirò e Vaccari (1991), com o avanço dos estudos sobre a hidrotalcita tanto no que se refere a sua caracterização quanto na sua preparação, essa se tornou o foco de várias pesquisas, e definiu sua síntese como de caráter simples e de baixo custo.

Um ponto interessante na síntese da hidrotalcita citado em Galindo et al (2014), é o aproveitamento e reciclagem de materiais residuais e perigosos da indústria. Dentre esses, os resíduos de alumínio provenientes do processo de fusão e também a partir dos restos de altos-fornos.

3.3.1. Preparação da Hidrotalcita

Para a preparação da hidrotalcita pode ser realizada a partir dos seguintes métodos: síntese e tratamento hidrotérmico, método de troca, e precipitação (ANDRADE, 1997). De acordo com diversos autores como, Galindo et al (2014), Andrade (1997), Climent et al (2004), Villanueva (2005), dentre outros, o método mais utilizado é o da co-precipitação e esse foi classificado ainda como o mais confiável e estável (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014).

Esse método consiste em dois ou mais cátions que se precipitam juntos, a partir da mistura de duas soluções aquosas. Denominadas de A e B, a primeira contém sais metálicos, de magnésio e alumínio, os agentes precipitantes, e a outra de caráter básico, formada por hidróxidos e carbonatos. Ocorre assim a titulação da solução A à B, realizada lentamente (VILLANUEVA, 2005; ANDRADE, 1997).

A formação dos cristais está associada principalmente ao método de preparação. Dentre esses fatores que interferem o processo de cristalização destaca-se o envelhecimento, que é uma das etapas de preparo após a adição das soluções, que afeta, dependendo do seu tempo e sua temperatura, o tamanho e morfologia dos cristais e área superficial (ANDRADE, 1997).

Outro passo do processo de preparação é a calcinação. Na ausência desse tratamento térmico, a hidrotalcita não apresenta atividade catalítica para a finalidade proposta nesse trabalho. Sendo assim é uma etapa importante na sua síntese (XIE; PENG; CHEN, 2005).

Pode-se inferir, então, segundo os autores Villanueva (2005), Andrade (1997) que o método pode ser esquematizado como representado na Fig (5), adicionando também ao processo as etapas de filtração e lavagem, com a finalidade de eliminar os íons da solução básica utilizada na precipitação, e a secagem, para a retirada da água antes da calcinação (LOTINA, 2012).

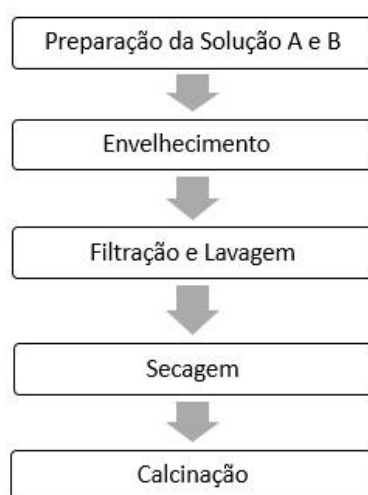


Figura 5. Etapas do Processo de Síntese da Hidrotalcita

3.3.2. Tratamento Térmico da Hidrotalcita

O processo de calcinação é importante para a definição da atividade dos catalisadores (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014). Esse induz a desidratação, desidroxilação, e a perda dos ânions nas camadas, resultando na mistura de óxidos de estrutura MgO.

Com a desidratação e a descarbonilação, ocorre a perda da água interlamelar e a eliminação e decomposição dos ânions carbonatos, respectivamente. Ambos favorecem a ativação do catalisador e o controle dos ânions carbonatos interferem também na basicidade (TICHIT et al., 1995).

Além disso, acontece a formação de óxidos simples ou óxidos mistos, onde a diferença de eletronegatividade dos elementos, aumenta a basicidade, caracterizando mudanças em suas propriedades físico-químicas, como dispersão homogênea dos elementos e áreas superficiais específicas elevadas (NAVARRETE, 2007; CLIMENT et al., 2004; VILLANUEVA, 2005).

Os sítios básicos estão diretamente associados a presença dos grupos hidroxilas, de íons O_2^- e de sítios ativos de Lewis (XIE; PENG; CHEN, 2005; SHARMA et al., 2011; CANTRELL et al., 2005).

Além disso, ao final da sua utilização, como a hidrotalcita possui o efeito memória, isso significa que a sua recuperação a forma original pode ser feita com o processo térmico, com uma solução de ânions através da adsorção, ou através da exposição ao ar, sendo sua reutilização vantajosa (GALINDO et al., 2014; CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Assim, após o processo de calcinação, as expectativas para o catalisador são que esse possua uma grande área superficial, estabilidade térmica, propriedades básicas, e haja formação de uma mistura homogênea de óxidos, de pequenos cristais, e do efeito memória (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

3.4 APLICAÇÃO DA HIDROTALCITA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

As hidrotalcitas possuem alta atividade catalítica e são bastante resistentes a presença de água e ácidos graxos livres (AGLs), tornando seu uso sugestivo para a aplicação na produção de biodiesel (SANTACESARIA et al., 2012).

Na aplicação para a produção de biodiesel são observadas na literatura variações em alguns parâmetros, como a temperatura e tempo, tanto do processo de envelhecimento, quanto na secagem do material filtrado. Além disso, a temperatura e a rampa de aquecimento na calcinação são definidas a partir da finalidade do catalisador, pois alguns autores concluíram que para a produção de biodiesel, a hidrotalcita não calcinada não apresenta atividade catalítica. Silva et al. (2010) prepararam os catalisadores pelo método da coprecipitação. A solução (A) contendo nitratos de magnésio e alumínio e a solução (B) carbonato de sódio (Na_2CO_3) e hidróxido de sódio (NaOH). A titulação foi feita com a velocidade de $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ sob vigorosa agitação. O gel formado permaneceu por 18h a 60°C e depois foi filtrado e lavado com água destilada a 90°C até essa atingir o pH 7. As temperaturas de calcinação foram de 400°C e 600°C . A reação com maior taxa de conversão foi com a hidrotalcita de razão molar $\text{Al}/(\text{Mg}+\text{Al})$ de 0,33 a uma temperatura de 230°C , razão molar de 1:13, 1h e 5% de catalisador.

Alguns autores relataram altos índices de conversão dos triglicerídeos em biodiesel a partir da preparação da hidrotalcita pelo método da co-precipitação a pH constante. Siano et al (2008), por exemplo, estudou a atividade catalítica da hidrotalcita, sendo essa preparada através do método da co-precipitação a pH constante, a partir de uma solução aquosa (A) de nitratos de magnésio $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ com uma solução (B) de NaOH e Na_2CO_3 . Essa última (B) foi titulada com a solução (A), em uma razão de $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, em vigorosa agitação por 4 horas. O tempo de envelhecimento caracterizou-se por 24h a 65°C e logo depois filtrados, até a água de lavagem atingir pH 7. Foram secos a 85°C por 14h e os sólidos foram calcinados a 500°C por 14h. Então, Siano et al, 2008 patenteou a aplicação desse catalisador na produção de biodiesel a partir de óleo de soja. Foram testadas condições extremas, como óleos com altas quantidades de água (10.000 ppm) e a conversão foi de 92%, com uma hora de reação, utilizando 5% de

catalisador m/m% e a razão em peso de álcool/óleo de 0,45, com a temperatura de reação de 180°C (ZABETI; DAUD; AROUA, 2009).

Outro autor que investigou a atividade catalítica da hidrotalcita na produção de biodiesel a partir de óleo de soja foi Serio et al (2006). A preparação foi a partir do método da co-precipitação nas mesmas condições apresentadas por Siano et al (2008), ambos tiveram como referência Mckenzie, Fishel e Davis (1992). Um ponto interessante na sua pesquisa foi relacionar a atividade catalítica dos óxidos de alumínio e magnésio separadamente e comparar com as diferentes proporções da razão Mg/Al na preparação da hidrotalcita. Assim, concluiu-se que a atividade catalítica da hidrotalcita, correlacionada com a sua porosidade, foi maior que os compostos óxidos. Apesar das altas temperaturas utilizadas, 215–225 °C, utilizou-se 1 (m/m)% de catalisador e a proporção metanol/óleo em peso foi de 0,45. O rendimento em biodiesel foi de 94% (ZABETI; DAUD; AROUA, 2009).

Xie, Peng e Chen (2005) optou por diminuir a temperatura reacional. Em seus estudos, a hidrotalcita calcinada a 500°C e razão molar Al/(Mg+Al) de 0,25 obteve a maior basicidade e maior atividade catalítica na reação de transesterificação. As condições reacionais foram: temperatura de refluxo de metanol (65-78°C), razão molar de 15:1, 7,5% (m/m) de catalisador por um período de 9 horas. O método de coprecipitação utilizado foi o mesmo a partir da titulação da solução (A) à (B). Além disso, é necessário citar algumas condições específicas na síntese. O processo de envelhecimento foi iniciado logo após o gel ter sido mantido a agitação vigorosa por 1h a temperatura ambiente. Assim, o envelhecimento durou 18h a uma temperatura de 60°C. O precipitado foi filtrado e lavado até o pH da água atingir 7. O tempo de secagem foi de 15h a 80°C.

Na Tabela 1, foram expostas as condições de cada autor e suas respectivas conversões. Nota-se que as temperaturas com maiores conversões foram elevadas, porém quando Xie, Peng e Chen (2005) diminuiu a temperatura reacional, a conversão foi conseqüentemente menor.

Tabela 1. Aplicação da Hidrotalcita na produção de biodiesel a partir de óleo de soja

Fonte	Razão Molar (Al/Al+Mg)	Razão Molar (Óleo/Metanol)	Catalisador % (m/m)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Conversão (%)
Serio et al (2006)	0,20	1:4	1%	215-225°C	6h	92%
Siano et al (2008)	0,20	1:4	5%	180°C	1h	92%
Silva et al (2010)	0,33	1:13	5%	230°C	1h	90%
Xie, Peng e Chen (2005)	0,25	1:15	7,5%	65-78°C	9h	67%

CAPÍTULO 2 - PARTE

EXPERIMENTAL

4. METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DA HIDROTALCITA

Para esse estudo, foram realizadas quatro sínteses de hidrotalcitas visando seu potencial na produção de biocombustíveis. Para isso, variou-se a razão $Al/(Al+Mg)$, a temperatura de calcinação e o envelhecimento. Para as sínteses, denominou-se solução (A) aquela formada por nitrato de alumínio nonoidratado ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), ($\geq 98\%$, Fluka Analytical) e nitrato de magnésio hexaidratado ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), (98-102%, VETEC). Para a solução (B) formada por agentes precipitantes, esses foram carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3), (95%, VETEC) e hidróxido de sódio (NaOH), (99%, VETEC). Com isso, objetivou-se relacionar as suas características na produção de biocombustíveis. Dessa forma, as hidrotalcitas utilizadas juntamente com suas nomenclaturas e seus parâmetros variados estão representadas na Tabela 2. Além disso, os resultados foram comparados com a hidrotalcita comercial (HT-COM) fornecida pela empresa japonesa Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.

Tabela 2. Nomenclatura das Hidrotalcitas

Nomenclatura	Razão Molar (Al/Al+Mg)	Envelhecimento	Temperatura de Calcinação
HT-550	0,25	Temperatura Ambiente	550°C
HT-750	0,25	Temperatura Ambiente	750°C
HT-0,25	0,25	Temperatura 60°C	550°C
HT-0,20	0,20	Temperatura Ambiente	550°C
HT-COM	-	-	-

4.1.1. Materiais

- Nitrato de alumínio nonoidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), $\geq 98\%$, marca Fluka Analytical, lote SZBD3220V, validade 01/05/2017.
- Nitrato de magnésio hexaidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 98-102%, marca VETEC, lote DCBB5282, 02/2016.
- Carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3), 95%, marca VETEC, lote 1202312, validade 4/2015.
- Hidróxido de sódio (NaOH), 99%, marca VETEC, lote 1203202, validade 5/2017.
- Hidrotalcita Comercial ($\text{Mg}_{0,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{1,15}$), KW-2000, Lote nº001, fornecido pela Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.

4.1.2. Preparo dos Catalisadores

Preparação das Soluções A e B:

O preparo dos catalisadores foi feito a partir do método da co-precipitação. As proporções das soluções (A), carbonatos de Mg e Al, e solução (B) formada por agentes precipitantes, que foi preparada com carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3), e hidróxido de sódio (NaOH), (99%, VETEC). Foram baseadas nos cálculos apresentados por Villanueva (2005). Os valores para as sínteses das hidrotalcitas com razão 0,20 e 0,25 encontram-se na Tabela 3 e 4.

Tabela 3. Valores referentes a Solução A

Proporção/Material	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Água Deionizada
Razão 0,20	41 g	15 g	112 mL
Razão 0,25	46,06 g	22,52 g	112 mL

Tabela 4. Valores referentes a Solução B

Proporção/Material	NaOH	Na ₂ CO ₃	Água Deionizada
Razão 0,20	16,04 g	22,42 g	182 mL
Razão 0,25	16,04 g	22,42 g	182 mL

Assim, pesou-se em um béquer os reagentes que formam a solução (A) e essa foi diluída por água deionizada a temperatura ambiente. O mesmo foi realizado para solução B.

Adição da Solução A à Solução B

Após o preparo das duas soluções, a solução A foi colocada em uma bureta e adicionada à B, a qual foi mantida em agitação a 500-600 rpm, com uma temperatura de 30°C por meio de uma placa de aquecimento. A vazão para essa titulação foi de 2 mL.min⁻¹. O sistema montado (Fig. 6) para essa fase da síntese foi baseado em Lotina (2012).



Figura 6. Esquema da Adição da Solução A à B (adaptado de Lotina (2012))

Envelhecimento

Na sequência, o precipitado foi mantido em agitação por mais 30 minutos, e mantido em repouso por 21h. Para o catalisador HT-0,25, após a agitação, o processo de envelhecimento foi feito em estufa a uma temperatura de 60°C por 21h (SIANO et al, 2008; SILVA et al, 2010).

Filtração e Lavagem

A suspensão obtida foi filtrada, com o auxílio de um papel filtro Quanty com poros de 8µm, o qual foi colocado em um funil de Büchner. Esse sistema foi adaptado a um kitassato e acoplado à bomba de vácuo, como representado pela Figura 7. O objetivo da etapa de lavagem era atingir pH entre 7-8 para remover os íons Na⁺, os quais podem contaminar a hidrotalcita resultante (LOTINA, 2012; ZENG et al, 2008). A água destilada utilizada na lavagem foi a do tipo I, a qual foi aquecida, usando placa aquecedora a 60°C. Alíquotas de 200ml foram adicionadas e mediu-se o pH constantemente, usando pHmetro.

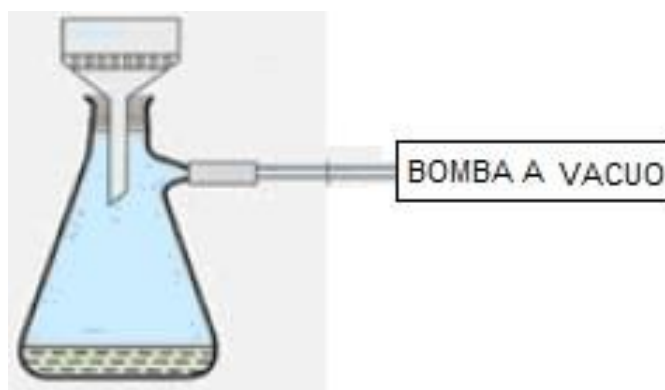


Figura 7. Sistema de Filtração e Lavagem (adaptado de Lotina (2012))

Secagem e Moagem

Após a etapa de filtração, o sólido obtido foi seco em estufa a uma temperatura de 110°C por 18h (VILLANUEVA, 2005; ANDRADE, 1997).

A hidrotalcita foi retirada da estufa e resfriada em dessecador. A hidrotalcita seca foi moída com almofariz e pistilo e separada na peneira granulométrica ABNT

de 425 mm. Após a retirada de parte da hidrotalcita não calcinada para análises térmicas e caracterização, a massa restante foi utilizada para a próxima etapa.

Calcinação

O processo de calcinação foi realizado na mufla, de acordo com a metodologia desenvolvida por Villanueva (2005). Para todas as hidrotalcitas, o tratamento térmico foi de 550°C exceto aquela calcinada em 750°C, sendo então que apenas o item iii foi modificado para atender a essa temperatura final.

As condições utilizadas na calcinação foram:

- i. Aquecimento da temperatura ambiente até 150°C, a uma taxa de 5°C/min, e a manutenção da temperatura a 150°C por 60 min;
- ii. Aquecimento de 150°C até 300°C, a uma taxa de 10°C/min, e a manutenção da temperatura a 300°C por 60 min;
- iii. Aquecimento de 300°C até a temperatura de calcinação 550°C e manutenção da temperatura de 550°C por 120 min;

As amostras de hidrotalcitas calcinadas foram armazenadas em frasco de vidro, identificadas e guardadas em frasco plástico contendo sílica gel.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.2.1. Adsorção de CO₂

Para a análise de adsorção de CO₂, foi utilizado um reator de vidro fabricado pelo Laboratório de Catálise (LabCat) que consiste em um sistema aquecido por uma manta térmica com controle de temperatura com o auxílio do sensor, conforme esquematizado na Fig. (8).

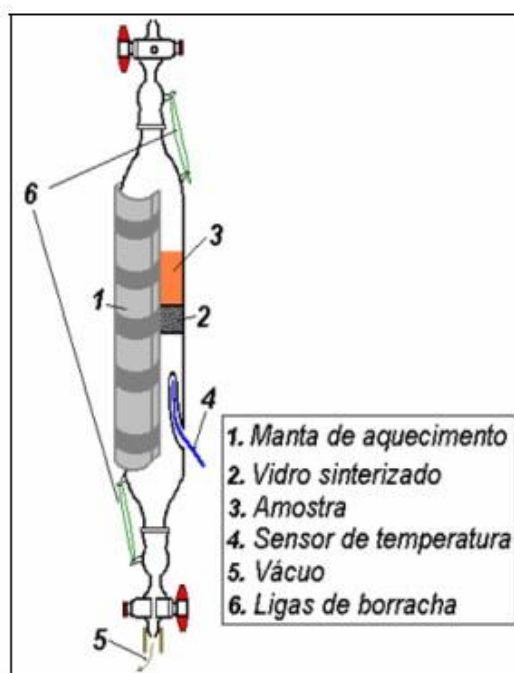


Figura 8. Sistema para a análise de Adsorção de CO₂ (MACEDO, 2003)

A análise foi feita da seguinte forma: pesou-se aproximadamente 1g da amostra calcinada, que foi acondicionada no reator de vidro. O catalisador foi submetido a temperatura de 300°C por 1 hora em vácuo. Em seguida é resfriado a 100°C nas mesmas condições. Quando essa temperatura é atingida, a amostra é exposta ao fluxo de CO₂ pelo período de 1 hora. Após esse intervalo de tempo, manteve-se a temperatura a 100 °C em vácuo por mais 1 hora. Para analisar as amostras adsorvidas com CO₂, foram feitas as análises elementares em CHN.

4.2.2. Análise Elementar (CHN)

As Análises elementares de Carbono (C), Hidrogênio (H) e Nitrogênio (N) foram realizadas por meio do equipamento de análise elementar da Perkin Elmer 2400 Series II CHN/S. Esse foi ajustado utilizando acetanilida (Perkin Elmer, P.A.) como padrão.

4.2.3. Análise Térmica

As curvas de TG/DTG/DTA foram obtidas através do equipamento 2960 Simultaneous DSCTGA (TA Instruments). O gás de purga utilizado foi o ar sintético (99,99%), com vazão de 100 mL.min⁻¹. As temperaturas das análises iniciavam em temperatura ambiente até 1000°C a uma taxa de 10°C.min⁻¹. A referência utilizada foi α -Alumina.

4.2.4. Difração de Raio X (DRX)

Difração de raios X (DRX) foi obtida com um difratômetro da Rigaku, modelo D/MAX-2A/C com radiação CuK- α a 40 kV e 20 mA. A velocidade foi de 1°C.min⁻¹ na faixa de 2 θ variando de 5 a 90°.

4.2.5. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX)

As análises de FRX foram obtidas pelo espectrômetro da marca Shimadzu, modelo EDX-720, o qual assiste à faixa de elementos do sódio (¹¹Na) ao urânio (⁹²U), com tubos de raios X com alvo de ródio.

4.3 A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO – BIODIESEL

4.3.1. Materiais

- Óleo de Soja Soya, refinado, L114, validade 08/2015;
- Álcool Metílico (Metanol), 99,8,%, marca VETEC, Lt 1201202, validade 02/2020;
- Hidrotalcitas Sintetizadas (HT-550, HT-750, HT-0,25, HT-0,20);
- Hidrotalcita Comercial (Mg_{0,7}Al_{0,3}O_{1,15}), KW-2000, Lote nº001, fornecido pela Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.

4.3.2. A Transesterificação

A fonte oleaginosa para a produção de biodiesel foi o óleo de soja refinado e a rota metílica, por apresentar maior reatividade e é a mais utilizada pela indústria brasileira (ZABETI; DAUD; AROUA, 2009; ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014). A quantidade de catalisador, a temperatura, o tempo e a razão álcool e óleo foram variadas a fim de observar a influência desses parâmetros e buscar uma condição ótima para o maior percentual de conversão. Porém, foram mantidas algumas características como a agitação em 1000 rpm e a massa de óleo de 1 g. Para a ativação do catalisador, esse foi aquecido a atmosfera ambiente a 300°C por 2h. O sistema formado por pequenos reatores de 5 mL está representado pela Fig. (9).

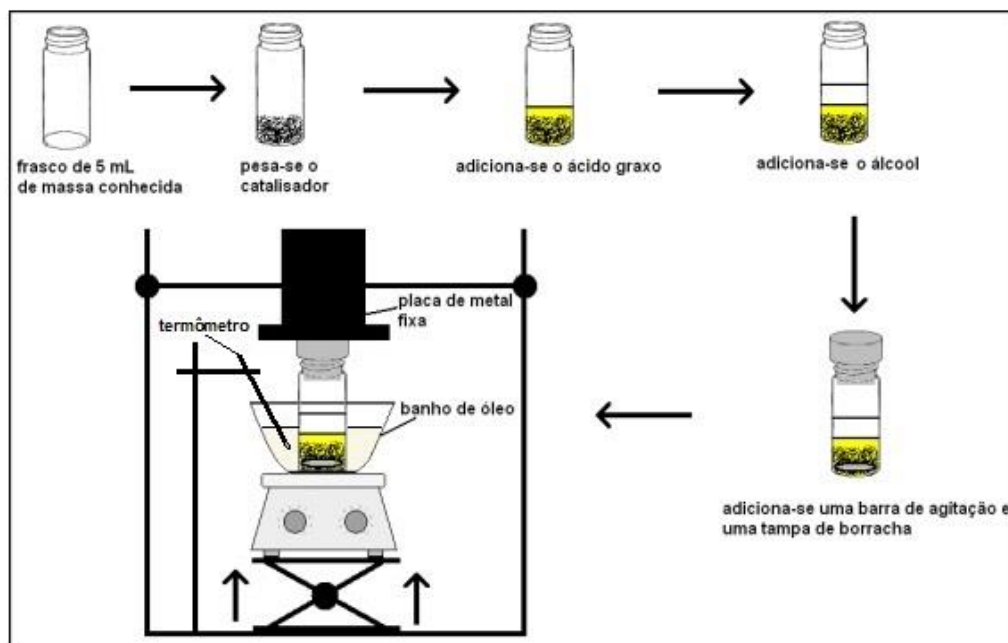


Figura 9. Sistema para a Reação de Transesterificação (adaptado de MACEDO (2003))

4.3.3. Índice de Acidez

A metodologia utilizada para medir o índice de acidez do óleo de soja refinado foi conforme a norma da ASTM D664 (GAIO, 2014). Utilizou-se como base forte o hidróxido de sódio (NaOH) e a solução foi padronizada com uma solução de 0,01M de biftalato de potássio ($C_8H_5KO_4$). A Equação 1 foi utilizada para o cálculo do índice de acidez.

$$\text{ÍNDICE DE ACIDEZ (IA)} = \frac{M_{\text{NaOH}} \times MM_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{m_{\text{amostra}}} \text{ mg NaOH.g}^{-1}$$

Equação 1

Sendo,

M_{NaOH} = Molaridade da Solução NaOH;

MM_{NaOH} = Massa Molar de NaOH;

V_{NaOH} = Volume de Base utilizado;

m_{amostra} = Massa da Amostra.

4.3.4. Análise do Biodiesel

A análise do biodiesel foi realizada através da análise de Infravermelho (FTIR) utilizando um espectrofotômetro, da marca Perkinelmer, modelo Spectrum Two. Os espectros foram analisados com o programa OPUS para comparação com os espectros base de óleo de soja comercial e biodiesel B100 com as características físico-químicas representadas na Tabela 5.

Tabela 5. Análises Químicas do Biodiesel B100 Laboratorial

Análise Química	Valor Médio
Massa Específica (kg/m ³)	881,30
Viscosidade Cinemática @40°C (mm ² /s)	4,1625
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,320
Estabilidade à Oxidação a 120°C (h)	8,70
Teor de Água (mg/kg)	306,0
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (°C)	-2,5
Ponto de Fulgor (°C)	166,95
Metanol ou Etanol (% massa)	0,010

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS HIDROTALCITAS

5.1.1. Análise Elementar (CHN e EDX/FRX)

A partir das análises de EDX/FRX, pode-se determinar os percentuais dos óxidos presentes na composição das hidrotalcitas sintetizadas e comercial. Na Tabela 6, observa-se que nas hidrotalcitas, majoritariamente é formada por óxido de magnésio (MgO) e óxido de alumínio (Al_2O_3). Os valores de HT-COM apresentados pelo fornecedor foi de 59% de MgO e 33% de Al_2O_3 e na sua composição foi de 52,08% e 45,36%, respectivamente. Essa discrepância pode acontecer em função do emprego de diferentes técnicas de caracterização e seus erros associados. Além disso, observa-se a presença significativa de óxido de cálcio (CaO) de 1,82%. Nas especificações encontradas no site da fornecedora (INDUSTRIES, 2015) os únicos óxidos citados foram os com porcentagem significativa: óxido de magnésio e de alumínio.

Tabela 6 – Composição das hidrotalcitas

	HT-0,20 (%)	HT-0,25 (%)	HT-550 (%)	HT-750 (%)	HT-COM (%)
MgO	61,867	55,158	65,133	66,399	52,083
Al_2O_3	37,434	44,216	34,076	32,34	45,359
SiO_2	0,345	0,329	0,653	1,009	0,141
CaO	0,047	0,043	0	0	1,817
Outros	0,307	0,254	0,138	0,252	0,600

A partir da análise elementar coletiva de CHN e EDX/FRX a composição das hidrotalcitas foram mensuradas e encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7. Composição Elementar das hidrotalcitas

	HT-0,20 (%)	HT-0,25 (%)	HT-550 (%)	HT-750 (%)
Mg	55,693	49,967	51,024	53,326
Al	29,019	37,078	34,231	34,089
O	9,400	3,73	7,570	6,630
C	4,520	4,74	3,940	2,430
H	0,720	3,81	2,23	1,83
Outros	0,508	0,945	1,005	1,695

Um dado importante na síntese das hidrotalcitas é a razão molar Al/(Al+Mg). Pode-se comparar os valores teóricos e aqueles calculados a partir das análises apresentados na Tabela 8. A maioria apresentou dados próximos aos teóricos, como observado também por Villanueva (2005). Porém, as HT-550 e HT-750 apresentaram valores inferiores aos calculados teoricamente. Segundo Andrade (1997), o alumínio total utilizado não se incorporou completamente à estrutura cristalina e manteve-se solúvel em solução, ou as condições de síntese não foram suficientes. Porém, é preciso enfatizar que o método utilizado para sintetizá-las foi o mesmo para a HT-0,20 e essa apresentou o valor de 0,19 e HT-0,25 que apresentou valor de 0,24 na razão molar conforme esperado. Para comprovar a presença de alumínio fora da rede cristalina, recomenda-se a análise por meio de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}Al ou microscopia eletrônica para verificação.

Tabela 8. Razão Molar Al/(Al+Mg) para as hidrotalcitas

Catalisadores	Razão Molar Al/(Al+Mg)	Razão Molar Teórica Al/(Al+Mg)
HT-0,20	0,19 ± 0,5	0,20
HT-0,25	0,24 ± 0,5	0,25
HT-550	0,17 ± 0,5	0,25
HT-750	0,16 ± 0,5	0,25
HT-COM	0,26 ± 0,5	0,18*

*Esse dado foi calculado a partir dos dados do fornecedor (INDUSTRIES, 2015)

5.1.2. Análise Térmica (TG/DTG/DTA)

As análises térmicas são necessárias para compreender o comportamento térmico das hidrotalcitas e definir suas fases de transições e perdas de massa com o aumento da temperatura (ANDRADE, 1997). Para as hidrotalcitas, segundo Cavani, Trifiró, Vaccari (1991), existem dois tipos de transição sendo ambas endotérmicas e reversíveis. A primeira, a baixas temperaturas, a qual ocorre devido à perda da água interlamilar, sem alterações na estrutura. A segunda, a altas temperaturas, que corresponde ao desaparecimento dos grupos hidroxilas e ânions. Como esses estágios dependem quantitativamente e qualitativamente de fatores como a razão Mg/Al, a análise de TG/TGA/DTG da HT-0,20 e HT-0,25 foram relatadas nas Figura 10.

Nas Figuras 10 é possível notar a presença de três picos endotérmicos. O primeiro na faixa de 50°C – 60°C causado pela absorção endotérmica de energia pela água no seu processo de aquecimento. A perda de massa até a faixa de 150°C foi bem próxima nas duas hidrotalcitas, cerca de 5%. Porém, nota-se que a remoção da água nas camadas lamelares é observada até a temperatura de 227°C (ANDRADE, 1997).

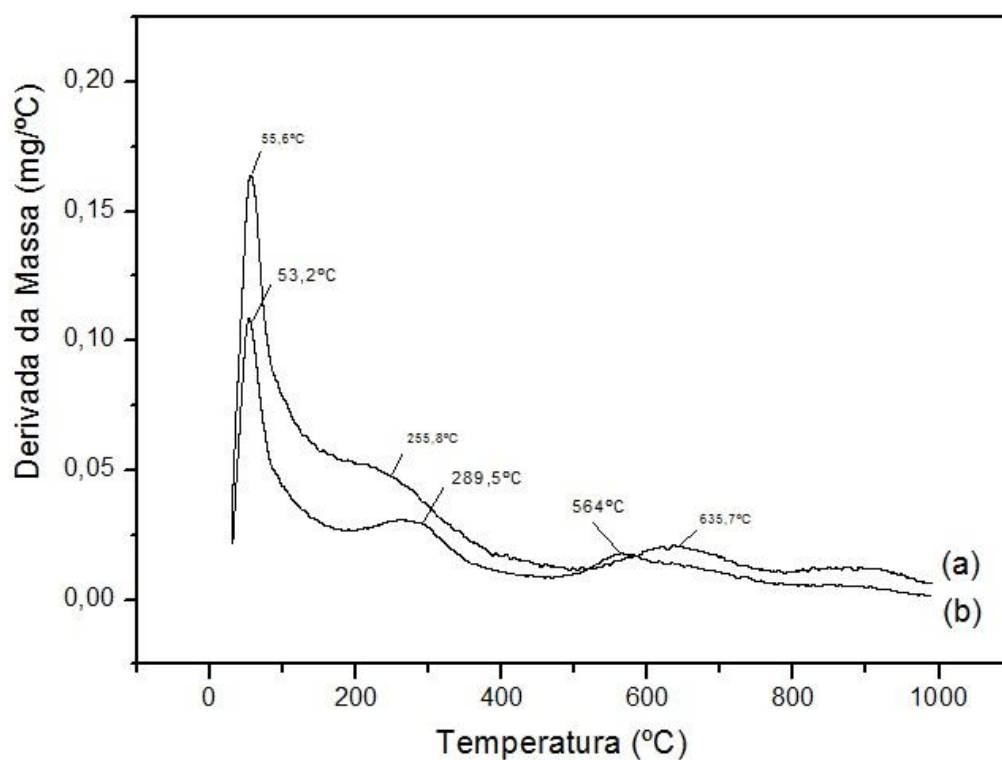


Figura 10. Análise de DTG da HT (a) HT-0,20 e (b) HT-0,25

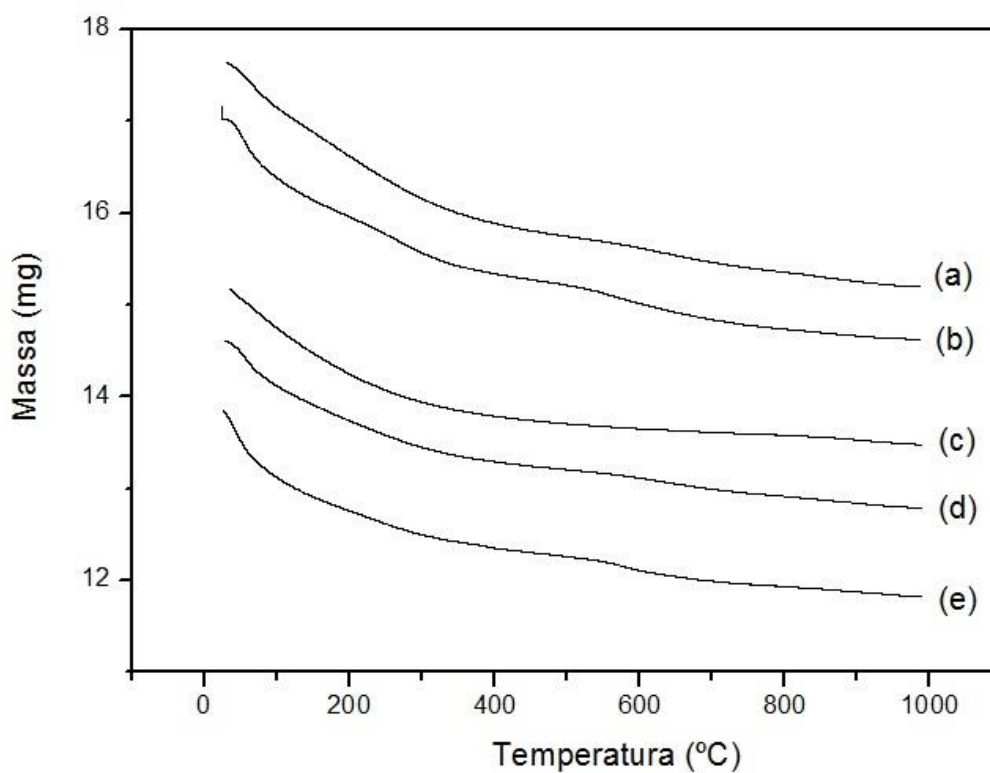


Figura 11. Análise de TG das Hidrotalcitas: (a) HT-550, (b) HT-0,20, (c) HT-750, (d) HT-0,25, (e) HT-COM

No outro pico, referente à eliminação dos íons carbonatos em forma de CO_2 e H_2O e a desidroxilação, as temperaturas da HT-0,20 e HT-0,25 são, respectivamente: $289,5^\circ\text{C}$ e $255,8^\circ\text{C}$. Essa fase é completada até a temperatura de 427°C e a perda de massa até essa temperatura é de 10,9% e 9,56%. (ANDRADE, 1997; VILLANUEVA, 2005)

O terceiro pico, segundo Villanueva (2005), está associado a remoção total dos íons carbonato. Em temperaturas maiores que 800°C ocorre a formação de duas fases, devido à decomposição dos óxidos mistos, formando uma de óxido de magnésio e outra de MgAlO_4 . Porém, é irreversível essa última etapa e assim a forma mais reativa da hidrotalcita é a formação de óxidos mistos. Essas etapas no tratamento térmico encontram-se na Figura 12 (VILLANUEVA, 2005).

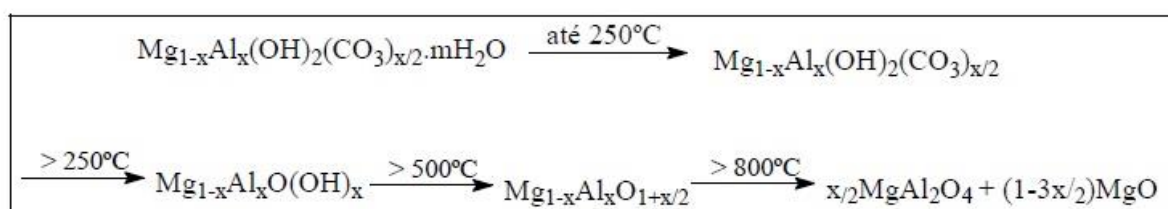


Figura 12. Decomposição da Hidrotalcita com o aumento da temperatura (VILLANUEVA, 2005)

Além disso, é citado que com o aumento da temperatura e das consequentes perdas de água e do carbonato, o volume e a área superficial dos poros são aumentados. Para as análises realizadas, nas temperaturas mais altas, acima de 790°C , observa-se que não houve mais perda de massa, mantendo-se o resíduo em valores acima de 80%.

A escolha da temperatura de calcinação de 550°C para o tratamento térmico foi devido aos estudos na produção de biodiesel relatado por autores como Xie, Peng e Chen (2005) e com o objetivo de eliminar totalmente os carbonatos e tornar as espécies mais ativas a partir da geração dos óxidos mistos. Esses óxidos de magnésio e de alumínio são de extrema importância no efeito memória dos catalisadores. Apesar de sofrerem decomposição em óxidos mistos acima de 500°C , eles chegam a recuperar cerca de 95% da massa inicial quando exposto em condições ambientes. Porém, a formação da fase acima de 800°C modifica esses óxidos mistos e eles se decompõem em duas fases irreversíveis.

5.1.3. Difração de Raio-X (DRX)

Uma das caracterizações mais importantes para a análise dos catalisadores é a Difração de Raio-X. Essa técnica tem o objetivo de mensurar o tamanho dos cristais, sua estrutura cristalina e seus espaçamentos entre os planos atômicos. Nas hidrotalcitas não calcinadas observa-se picos agudos e simétricos para valores baixos de 2θ e picos assimétricos e de baixa intensidade para ângulos maiores (ANDRADE, 1997)

Os picos característicos na formação da hidrotalcita são os planos (003), (006), (009), (015), (018), (110) e (113). Os difratogramas (a), (b), (c), (d), e (e) representados na Figura. 13 são respectivos a: HT-COM, HT-750, HT-550, HT-0,25 e HT-0,20. Ao serem comparados com a literatura (SILVA et al., 2010; ANDRADE, 1997; VILLANUEVA, 2005) pode-se observar que as hidrotalcitas apresentaram boa cristalização, uma vez que não foi observado características amorfas e os padrões cristalinos são mantidos (ZENG et al., 2008).

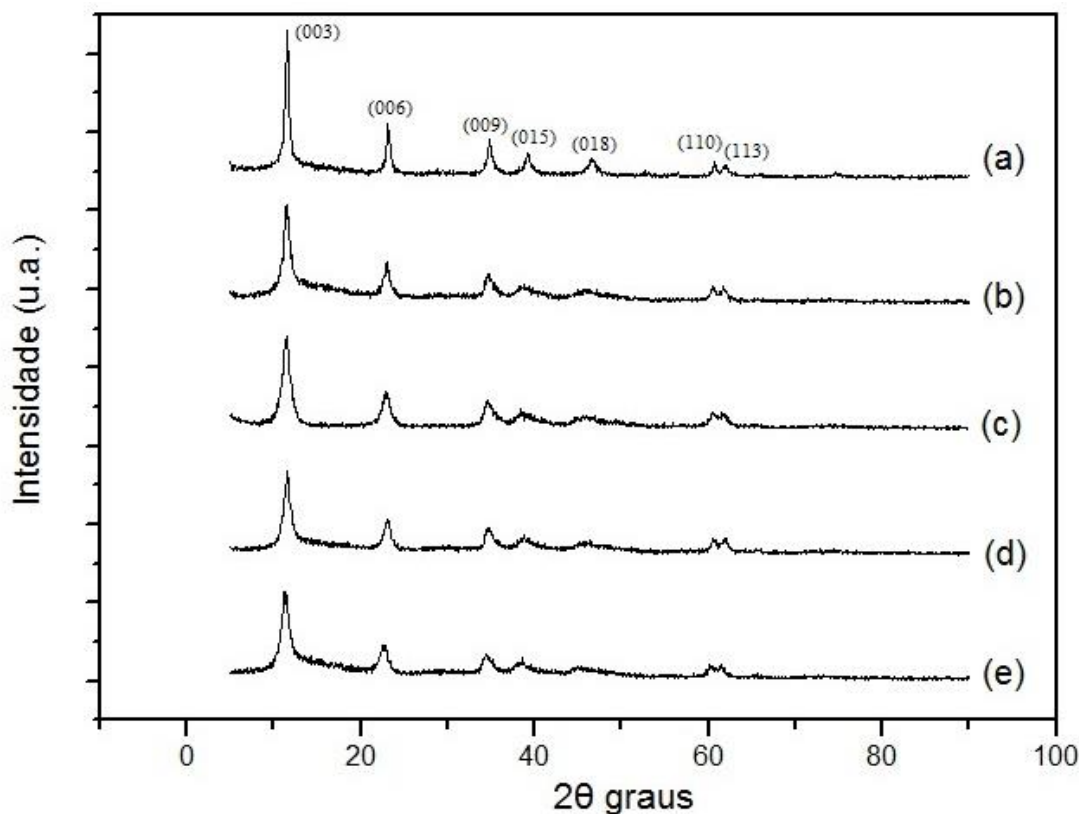


Figura 13. Difratogramas das Hidrotalcitas não Calcinadas (a) HT-COM, (b) HT-750, (c) HT-550, (d) HT-0,25, (e) HT-0,20.

A partir dessa técnica, é possível discriminar os espaçamentos entre as lamelas, chamado também de espaçamento basal (d), a partir dos picos mais altos. Esse cálculo do valor de d dado em Å é feito a partir da Lei de Bragg (ANDRADE, 1997). A Figura 14 apresenta a configuração de uma cela unitária, com a região interlamelar (c) e o espaçamento (a).

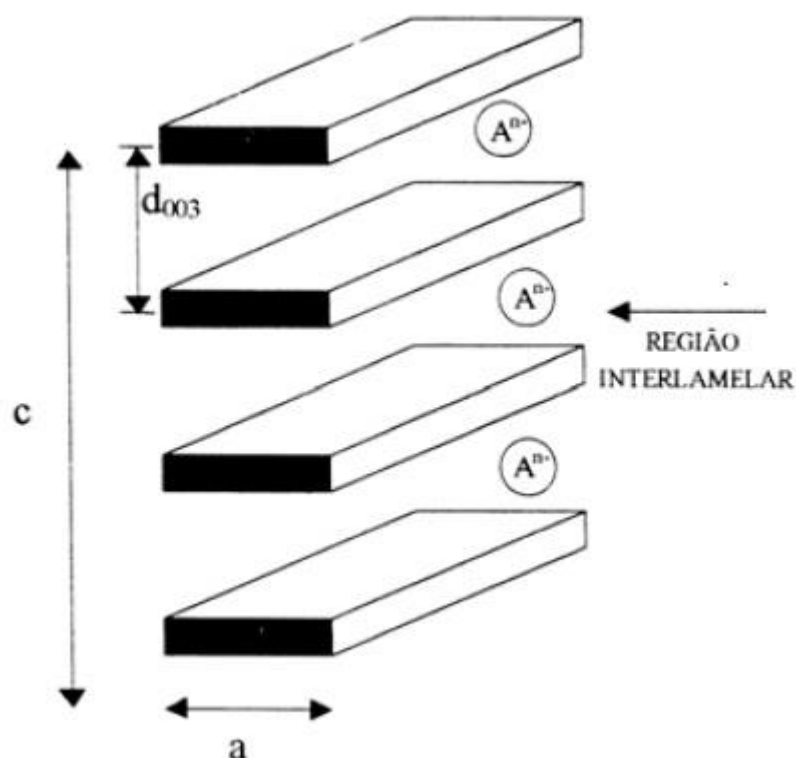


Figura 14. Cella unitária com os parâmetros (a) e (c) (adaptado Villanueva (2005))

O parâmetro (c) é determinado pela primeira reflexão basal, no plano (003), e ele é igual a três vezes o espaçamento basal correspondente (d_{003}). Já o valor (a) é duas vezes o valor de d_{110} do plano (110) (VILLANUEVA, 2005; ZENG et al., 2008). A Tabela 9 mostram os valores calculados para as hidrotalcitas sintetizadas. Segundo Andrade (1997), os valores para a hidrotalcita mineral são 7,75 Å para ângulos de 11,4° e 1,52 Å para 60,8°, sendo bastante semelhantes aqueles encontrados. Para os parâmetros (c) e (a) os valores foram compatíveis comprovando a estrutura cristalina da hidrotalcita, tais com as preparadas por Zeng et al (2008), uma vez que não apresentam valores divergentes.

Tabela 9. Valores dos Espaçamentos nas Hidrotalcitas não calcinadas

	(003) - 2θ °	d_{003} (Å)	c (Å)	(110) - 2θ °	d_{110} (Å)	a (Å)
HT-0,20	11,20	7,89	23,67	60,15	1,54	3,08
HT-0,25	11,50	7,69	23,07	60,45	1,53	3,06
HT-COM	11,50	7,69	23,07	60,70	1,52	3,04
HT-550	11,45	7,72	23,16	60,40	1,53	3,06
HT-750	11,50	7,69	23,07	60,50	1,53	3,06

A maioria das hidrotalcitas sintetizadas foram calcinadas a uma temperatura de 550°C. Na síntese relatada por Silva et al (2010), a calcinação foi realizada nas temperaturas de 400°C e 600°C sendo assim analogamente relacionadas com a HT-550. Os fenômenos que ocorrem durante esse tratamento térmico são visualizados nos difratogramas representados na Figura 15. Nessa decomposição da estrutura lamelar da hidrotalcita observa-se a eliminação dos picos iniciais dos planos (003) e (006), referentes aos ângulos iniciais, que indicam a presença de pequenos cristais formados por poucas lamelas empilhadas, e a permanência da fase de óxidos mistos de MgO nas difrações de 43 e 63° (2θ) e a perda de água e transformação do dióxido de carbono (ANDRADE, 1997; REYERO et al., 2013; SILVA et al., 2014).

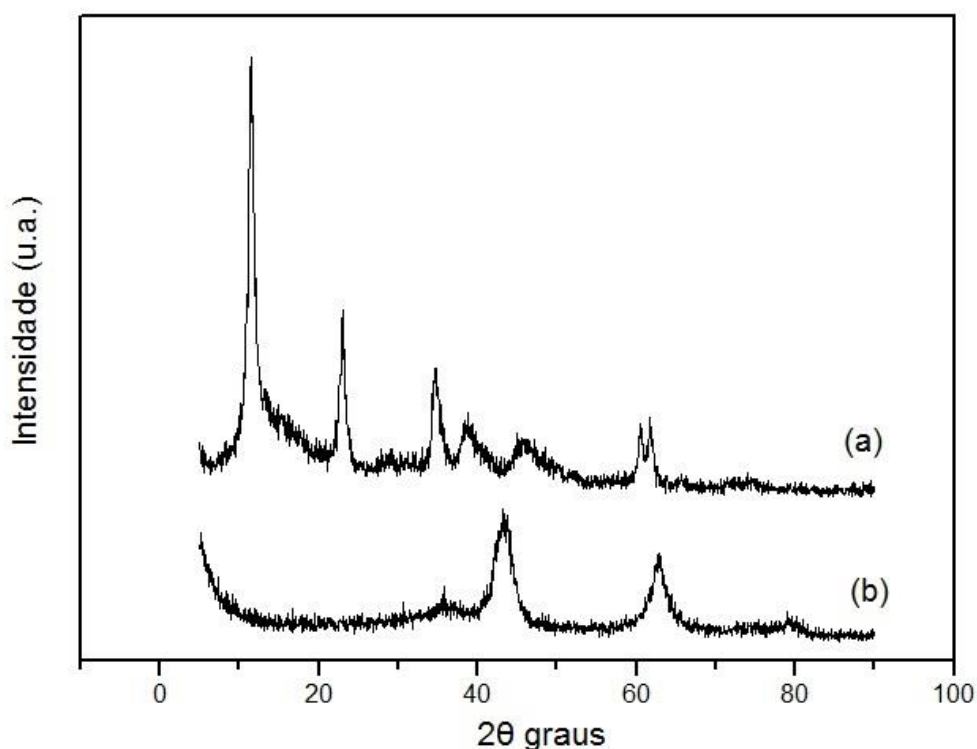


Figura 15. DRX HT-550 calcinada e HT Não Calcinada (a) HT-550 não calcinada e (b) HT-550 calcinada

5.1.4. Adsorção de CO₂

Uma das características que influenciam diretamente na atividade do catalisador é a sua basicidade. Com a análise de adsorção de CO₂, tem-se uma avaliação dessa propriedade. Nessa análise, quanto maior a quantidade de CO₂ adsorvido, maior a sua basicidade. Os resultados encontram-se na Tabela 10. Observa-se que o catalisador que apresenta menor basicidade foi o HT-750. Segundo estudos realizados por Xie, Peng e Chen (2005), o aumento da temperatura de calcinação mostrou que há uma diminuição considerável na adsorção de CO₂ e, conseqüentemente, na basicidade. Além disso, os valores encontrados ficaram entre as quantidades apresentadas por Xie, Peng e Chen (2005).

Tabela 10. Caracterização básica das hidrotalcitas por adsorção de CO₂

Catalisador	Total de CO ₂ adsorvido (mmol)
HT-0,20	1,41
HT-0,25	1,43
HT-550	1,27
HT-750	0,78
HT-COM	2,91*

* Valor calculado a partir da composição.

Com os resultados obtidos, Gaio (2014) em seus estudos caracterizou a dolomita, um catalisador heterogêneo básico pela mesma metodologia. Assim, comparando com os seus resultados, a dolomita apresentou valores maiores que 3 mmol de CO₂ adsorvido, com valores máximos de 9,6 mmol. A maior presença de sítios ativos na dolomita pode ser justificada pela sua composição, que além do óxido de magnésio (MgO), esse possui óxidos de cálcio (CaO), que favorecem a formação de sítios básicos ativos uma vez que CaO apresenta basicidade mais acentuada. Na hidrotalcita, os óxidos de alumínio na hidrotalcita favorecem a formação de sítios ativos ácidos, contribuindo menos para a sua basicidade.

5.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

5.2.1. Índice de Acidez do Óleo

O cálculo do índice de acidez do óleo é importante para analisar a quantidade de ácidos graxos livres, (AGL), provenientes da degradação do óleo e responsáveis pelo seu caráter ácido (GAIO, 2014).

A molaridade de NaOH padronizada foi de $0,09775 \pm 0,00045$ M. Foi realizado em *triplicata* a titulação e os dados estão representados pela Tabela 11. A média aritmética dos valores foi de $0,32 \pm 0,05$ mg NaOH. g⁻¹. De acordo com Xie, Peng e Chen (2005), o óleo refinado teve índice de 0,10 mg KOH. g⁻¹. O índice apresentado não está de acordo com a literatura, pois o processo de extração

ocorreu de forma diferente e a exposição a água e ao ambiente proporciona a hidrólise dos triglicerídeos que aumenta o índice de acidez (GAIO, 2014).

Tabela 11. Índice de Acidez do Óleo de Soja

Amostra	Massa de Óleo (g)	Volume de NaOH (mL)	Índice de Acidez (mg NaOH. g⁻¹)
1	1,0010 ± 0,0001	0,10 ± 0,01	0,39 ± 0,05
2	1,0066 ± 0,0001	0,05 ± 0,01	0,19 ± 0,05
3	1,0084 ± 0,0001	0,10 ± 0,01	0,39 ± 0,05
Média	1,0053 ± 0,0001	0,08 ± 0,01	0,32 ± 0,05

5.2.3. Ensaio Catalítico

A ativação dos catalisadores foi feita na mufla a uma temperatura de 300°C por 2h. Segundo Andrade (1997) a reconstrução da hidrotalcita, após a calcinação a temperaturas na faixa de 500°C, podem ocorrer no período de 90 dias, sendo a temperatura de calcinação diretamente proporcional ao tempo de reconstrução. Porém, como a hidrotalcita reconstruída não apresenta atividade catalítica na produção de biodiesel (SILVA et al., 2010), essa metodologia foi adotada para potencializar essa propriedade para melhores resultados. Na reação de transesterificação, a presença de óxidos mistos favorece maior basicidade em comparação com os carbonatos. Assim, a ativação dos catalisadores tem a finalidade de eliminá-los, além de favorecer o processo de desidroxilação.

Por meio da metodologia proposta por Ghesti (2009), pode-se analisar a conversão de biodiesel nas reações realizadas pelo método FTIR. Segundo Aliske (2010), a faixa de comprimento de onda em que é conhecida como “impressão digital” do biodiesel, está no intervalo de 900 a 1300 cm⁻¹ e cita que essa faixa pode ser utilizada nas análises quantitativas a partir de métodos variados. Nesse trabalho, a faixa do infravermelho comparada foi a de 1556,3 a 649,9 cm⁻¹.

Nas reações de transesterificação mostradas anteriormente pelos autores Silva et al. (2010), Serio et al. (2006) e Siano et al. (2008), há valores de conversões maiores que 90%. Porém, nota-se que as temperaturas utilizadas variam no intervalo

de 180°C a 230°C as quais são valores altos e caracterizam a temperatura de prato de destilação para craqueamento térmico. Pode inferir que nessas reações ocorrem um craqueamento primário seguido de esterificação (RODRIGUES, 2007). No entanto, Xie, Peng e Chen (2005), realizaram estudos com a temperatura mais brandas, de refluxo de metanol a 65°C. No entanto, o tempo reacional foi de 9h. Para compensar essas faixas e tentar encontrar condições ótimas reacionais foram feitas mais de 30 reações variando a razão molar, temperatura, tempo e quantidade mássica de catalisador. As melhores conversões estão representadas na Tabela 12.

Tabela 12. Taxa de conversão das reações de transesterificação em diferentes condições

Catalisador	Razão Molar (Óleo/Metanol)	Catalisador (m/m) %	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Conversão (%)
HT-COM	1:18	10%	100°C	4h	100%
HT-COM	1:18	10%	100°C	2h	71,53%
HT-COM	1:12	10%	100°C	2h	64,13%
HT-550	1:12	5%	100°C	2h	50,20%
HT-COM	1:12	5%	100°C	2h	49,72%
HT-0,25	1:18	5%	100°C	2h	48,57%

As outras taxas de conversão apresentaram valores abaixo de 40% e não foram citadas na Tabela 12. Porém, apesar disso, foi possível estudar o comportamento das hidrotalcitas.

Segundo os estudos realizados por Ghesti (2009), um parâmetro importante para a determinação da atividade catalítica por meio da TON (*turn over number*) e o TOF (*turn over frequency*). Esses indicadores são calculados a partir da quantidade de mmol de sítios básicos do catalisador em relação a taxa de conversão na produção de biodiesel. Assim, esses valores para as hidrotalcitas estão representados na Tabela 13. Quando o TON é maior que o TOF pode-se concluir que o catalisador está operando em condições brandas, assim, todas as hidrotalcitas podem ser incluídas nessa condição. Além disso, a partir dessa metodologia, foi

possível determinar a adsorção de CO₂ teórica para a HT-COM, sendo esse 2,91 mmol.

Tabela 13. Valores dos Parâmetros de TON e TOF

CATALISADORES	Razão Molar (óleo:álcool:catalisador)	TON (molbio/molcat)	TOF (molbio/molcat h)
HT-0,20	100:1800:10	9,2	4,6
HT-0,25	100:1800:10	23,4	11,7
HT-550	100:1800:10	27,2	13,6
HT-750**	100:600:5	20,3	5,1
HT-COM**	100:1800:10	11,8	5,9
NaOH	100:600:11	-	27,5*
NaOCH ₃	100:600:6	-	36,1
H ₂ SO ₄	100:3000:18	-	0,1*

*Diferentes condições reacionais utilizando catálise homogênea.

**Tempo reacional de 4 horas.

A HT-0,25 possui a mesma razão molar Al/(Al+Mg) que a HT-COM, porém o seu envelhecimento foi realizado a temperatura de 60°C por 18h, metodologia semelhante à usada por Xie, Peng e Chen (2005). Porém esse fator afetou diretamente a sua atividade catalítica. Segundo Andrade (1997) a temperatura de envelhecimento até 200°C pode melhorar o processo de filtração e aumento do tamanho do cristal. No entanto, foi observado que no tratamento térmico de envelhecimento por 18h a 65°C favoreceu a formação de partículas finas e mal cristalizadas.

A HT-COM por mais que tenha apresentado conversão de 100% foi necessário maior tempo reacional e por conter uma maior quantidade de sítios básicos, apresentou menor atividade catalítica. Sendo assim, o catalisador com maior atividade catalítica foi a HT-550 nessas condições reacionais e recomenda-se

um estudo cinético mais aprofundado para que ele possa ser empregado como catalisador para esta reação. Provavelmente, ele apresentará melhor desempenho durante o escalonamento.

Os catalisadores homogêneos, mostram-se mais ativos na reação de transesterificação, uma vez que não apresentam problemas relacionados a difusão de massa reacional. Porém, apresentam desvantagens pelo fato de não poderem ser reutilizados e a toxicidade associada. Além disso, os catalisadores básicos homogêneos apresentam a possibilidade de reações paralelas na presença de AGLs, como a reação de saponificação que irá prejudicar a qualidade do biodiesel produzido.

Comparando as conversões das hidrotalcitas com o aumento da quantidade de catalisador na reação, obteve-se os dados observados na Figura 16. Da quantidade de uso dos catalisadores, quando houve o aumento de 5%(m/m) para 10%(m/m), as hidrotalcitas tiveram melhoras significativas, como pode-se notar pela hidrotalcita comercial, HT-COM (a). Os outros catalisadores HT-0,20 (b), HT-550 (d) e HT-750 (e) também tiveram melhores conversões com 10% (m/m). Porém, a HT-0,25 (c) teve um decaimento, comportamento esse semelhante aos estudos de Xie, Peng e Chen (2005) para hidrotalcita com razão molar de 0,25. Os autores observaram que após a adição de 7,5% (m/m), os resultados decresceram.

Segundo Zeng et al. (2008), o aumento da quantidade de catalisador na reação de transesterificação torna o meio mais viscoso e dificulta a agitação e mistura dos reagentes, demandando mais energia para uma agitação vigorosa razoável. Isso justificaria então baixas conversões para o aumento do catalisador, porém o mesmo autor cita que a quantidade de catalisador presente na reação é um agente limitante para se atingir altas conversões. Este problema não é observado para os catalisadores homogêneos, e por isso, as conversões são maiores pois a transferência de massa não é prejudicada como a observada para a catálise heterogênea.

Outro ponto a ser questionado por esse comportamento das hidrotalcitas é a questão da condição reacional. Essa foi realizada na proporção 1:18, por 2 horas a uma temperatura de 100°C. Assim, o metanol em excesso também auxiliou no favorecimento da conversão de biodiesel, uma vez que desloca o equilíbrio.

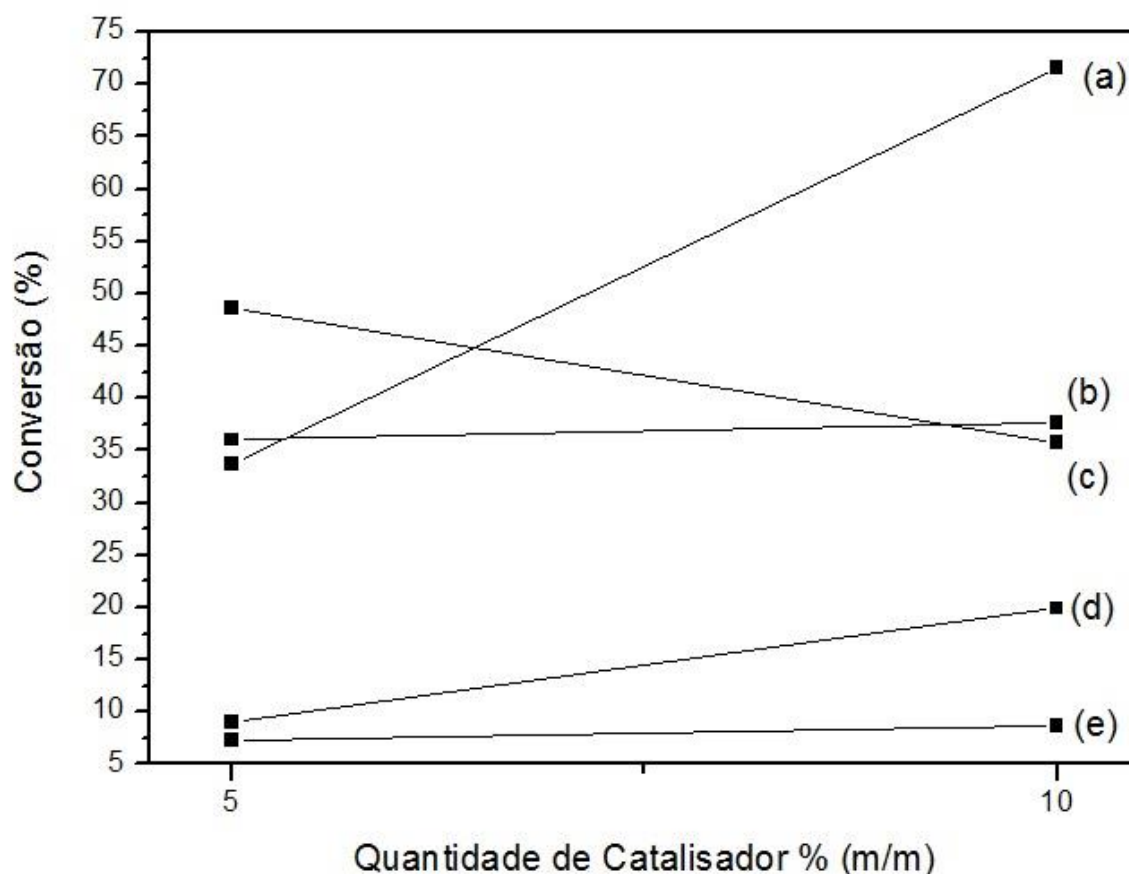


Figura 16. Influência da Quantidade de Catalisador na Reação, Temperatura de Reação 100°C: (a) HT-COM, (b) HT-0,20, (c) HT-0,25, (d) HT-550 e (e) HT-750.

Na análise específica da HT-COM cujas conversões foram as maiores obtidas, na Figura 17, nota-se que, ao manter os parâmetros na reação de transesterificação a 100°C por 2h e quantidade mássica de catalisador HT-COM de 10%, e alterando apenas a razão molar de óleo:metanol, tem-se que essa variável é diretamente proporcional a conversão de biodiesel. Além disso, o aumento percentual quando a razão molar salta de 1:6 para 1:12 foi de 110,7%. Ou seja, o aumento de metanol deslocou o equilíbrio e facilitou o acesso aos sítios básicos do catalisador.

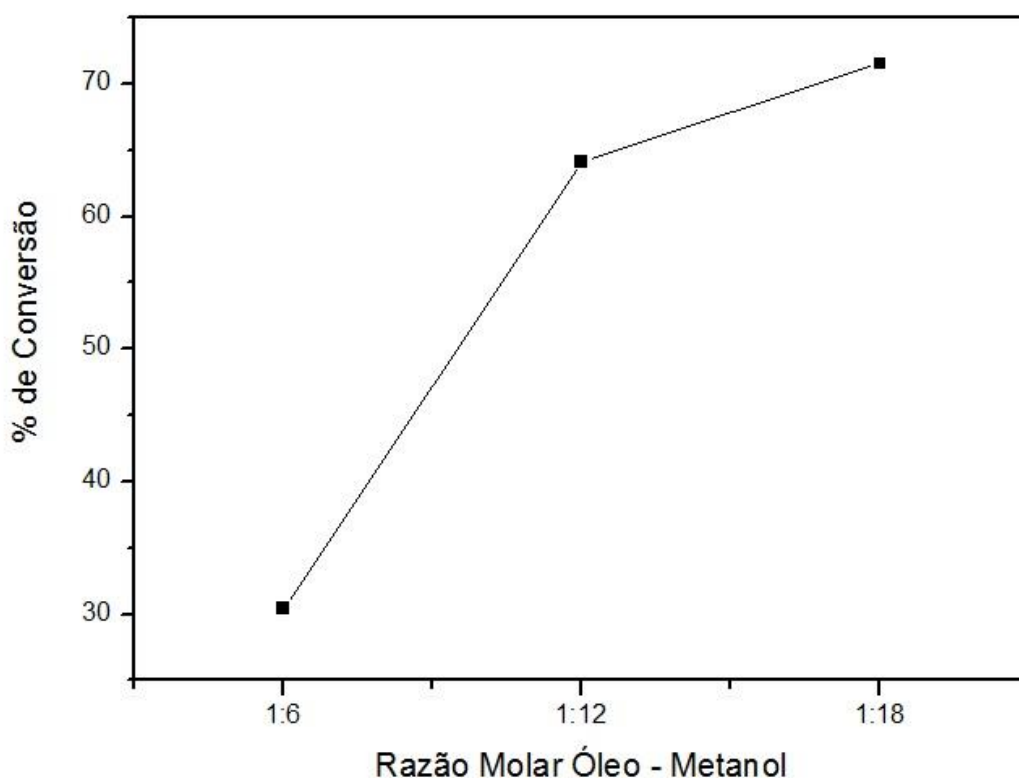


Figura 17. Conversão *versus* Razão Molar Óleo-Metanol (HT-COM)

A máxima conversão de biodiesel foi de 100% utilizando a HT-COM nas seguintes condições: 100°C, razão molar óleo/metanol 1:18, 10% (m/m) de catalisador por 4h.

Para visualizar o biodiesel preparado, na Figura 18, pode-se observar a sobreposição dos espectros de infravermelho FTIR. Nota-se que esses são bastante compatíveis e os picos característicos foram mantidos, como as três bandas que se destacam na região entre 1165 a 1265 cm^{-1} . Além dos picos nos pontos cerca de 1.036, 1.097, 1.196, 1372 e 1435 cm^{-1} . A banda localizada próxima aos picos de 1000 a 1090 cm^{-1} são ocasionadas pelo estiramento da ligação C-O que não foi acoplada ao biodiesel. A região acima desse valor que se estende até a faixa de 1250 cm^{-1} pode ser associada às deformações angulares fora do plano para CH_2 - $\tau(\text{CH}_2)$ e $\omega(\text{CH}_2)$ que são respectivamente classificadas como assimétricas e simétricas. Essas apresentam intensidades médias. Além disso, há o estiramento assimétrico do grupo (vas[$\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_3$]), com picos moderados. O pico da carbonila para éteres metílicos são observados na região perto do valor de 1742 cm^{-1} .

¹. Outras duas bandas na região entre 1430-1480 cm^{-1} apresentam intensidades medianas são relacionados a deformação angular simétrica e assimétrica dos respectivos planos de CH_2 - $\delta_s(\text{CH}_2)$ e CH_3 - $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ (ALISKE, 2010; CASTILHO-ALMEIDA et al, 2012).

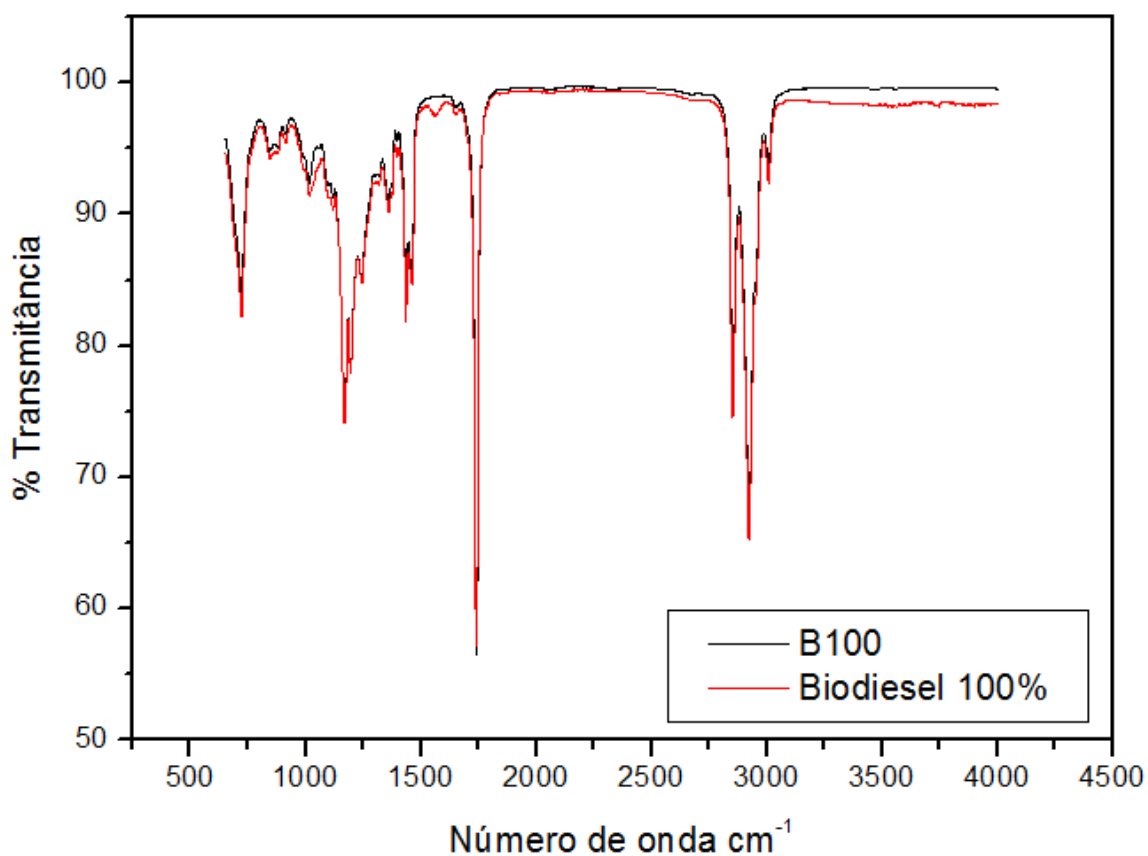


Figura 18. Sobreposição Biodiesel B100 e o Biodiesel100% obtido utilizando a HT-COM

6. CONCLUSÃO

Para a síntese de hidrotalcitas, o método da coprecipitação é o mais difundido entre a literatura e demonstrou-se eficaz. A metodologia utilizada foi adaptada de diversos autores e com as análises químicas foi possível notar a formação das lamelas e comprovou-se as estruturas das argilas aniônicas. Por ser de simples execução e baixo custo, esse preparo para hidrotalcita a nível laboratorial é indicado para avaliação de estudos reacionais para a produção de biodiesel.

A basicidade do catalisador estava de acordo com a literatura. A HT-750 apresentou menor basicidade devido a maior temperatura de calcinação que pode favorecer a formação irreversível de duas fases: óxido de magnésio de $MgAl_2O_4$. A basicidade dos catalisadores estava de acordo com a literatura, sendo que ela decresceu nessa ordem: HT-COM > HT-0,20 \approx HT-0,25 > HT-550 > HT-750. Assim, os catalisadores calcinados a 550°C apresentam maior basicidade, demonstrando que o aumento da temperatura de calcinação diminui a basicidade do catalisador.

Para a reação de transesterificação, a HT-COM demonstrou-se eficiente, atingindo uma taxa de conversão de 100%. Sua atividade catalítica está diretamente relacionada com os sítios ativos básicos, esses que apresentaram valores teóricos de 2,91 mmol. Além disso, as condições reacionais atingidas foram melhoradas em comparação aos outros autores, pois a temperatura de reação foi de 100°C. Apesar da alta quantidade de catalisador e o excesso de metanol na reação, esses parâmetros não interferem diretamente no custo da produção pois esses podem ser reaproveitados e recuperados em um sistema cíclico. Assim, ao analisar a composição da HT-COM, pode-se inferir que a porcentagem de magnésio favoreceu a basicidade do catalisador. Para então, o melhoramento no catalisador, visando o aumento de sítios ativos básicos, futuros testes podem ser aplicados. Tanto no que tange um planejamento experimental quanto na impregnação da hidrotalcita com cálcio para favorecer maiores taxas de conversão de biodiesel e um estudo associando promotores de basicidade como o KF para avaliar a atividade catalítica.

Além disso, realizar também um estudo cinético do catalisador HT-550 pois esse tem potencial para ser empregado como catalisador para esta reação. Provavelmente, ele apresentará melhor desempenho durante o escalonamento.

Bibliografia

Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis. **RESOLUÇÃO ANP Nº 45.** Agosto, 2014. Disponível em: http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml> Acesso em: 10 out. 2014.

ALISKE, Marcelo Adriano. **Medidas de Espectroscopia no Infravermelho Médio para a Determinação do Teor de Biodiesel em Óleo Diesel.** 2010. 100 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ANDRADE, Rita de Cássia dos Santos. **REMOÇÃO DE Cr(VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO ARGILAS ANIÔNICAS TIPO HIDROT ALCITA.** 1997. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

CANTRELL, David G. et al. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. **Applied Catalysis: A: General.** p. 183-190. 13 maio 2005.

CASTILHO-ALMEIDA, Eduardo W. et al . Estudo teórico e experimental de espectros infravermelho de ésteres de ácido graxo presentes na composição do biodiesel de soja. *Quím. Nova*, São Paulo , v. 35, n. 9, p. 1752-1757, 2012 . Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012000900009&lng=en&nrm=iso>. access on 25 June 2015. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000900009>.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A.. HYDROTALCITE-TYPE ANIONIC CLAYS: PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS. **Catalysis Today.** p. 173-301. 1991.

CLIMENT, M.j. et al. Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures. **Journal Of Catalysis.** p. 316-326. abr. 2004.

CRUZ, Carlos H. Brito; SOUZA, Glaucia Mendes; CORTEZ, Luiz A. Barbosa. Chapter 11 – Biofuels for Transport. **Future Energy (second Edition): Improved, Sustainable and Clean Options for our Planet.** p. 215-244. 2 jan. 2014.

Dante Siano; Mario Nastasi; Elio Santacesaria. **Processo para a produção de ésteres de ácidos graxos e glicerina.** BR nº PI 0517657-3, 09 nov. 2005, 14 out. 2008.

DEMIRBAS, Ayhan. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. **Energy Conversion And Management.** p. 2106-2116. 10 abr. 2008.

DEMIRBAS, Ayhan. Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. **Applied Energy.** p. 108-117. 22 maio 2009.

DOVÌ, Vincenzo Giorgio et al. Cleaner energy for sustainable future. **Journal Of Cleaner Production**. p. 889-895. 16 mar. 2009.

ELLABBAN, Omar; ABU-RUB, Haitham; BLAABJERG, Frede. Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**. p. 748-764. 6 ago. 2014.

Empresa de Pesquisa Energética. **Plano Decenal de Expansão de Energia – PDE 2020**: Matriz energética terá aumento de participação das renováveis nesta década. 2011. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/imprensa/PressReleases/20110606_1.pdf>. Acesso em: 10 out. 2014.

ENDALEW, Abebe K.; KIROS, Yohannes; ZANZI, Rolando. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. **Biomass And Bioenergy**. , p. 3787-3809. 3 jul. 2011.

ESCOBAR, José C. et al. Biofuels: Environment, technology and food security. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**. , p. 1275-1287. set. 2009.

FECHETE, Ioana; WANG, Ye; VÉDRINE, Jacques C.. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**. , p. 2-27. 10 maio 2012.

GAIO, Lucas Machado. **Preparação, caracterização e uso de dolomita mineral como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel via reação de transesterificação de óleo de fritura**. 2014. xii, 61 f., il. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Química e Biológica)—Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

GALADIMA, Ahmad; MURAZA, Oki. Biodiesel production from algae by using heterogeneous catalysts: A critical review. **Energy**. , p. 1-12. jun. 2014.

GALINDO, R. et al. Hydrotalcite-like compounds: A way to recover a hazardous waste in the aluminium tertiary industry. **Applied Clay Science**. , p. 41-49. mar. 2014.

GHESTI, Grace Ferreira. **Preparação e caracterização de catalisadores para produção de biocombustíveis**. 2009. xiv, 123 f., il. Tese (Doutorado em Química)-Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

HELWANI, Z. et al. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology**. , p. 1502-1514. 25 jul. 2009.

INDUSTRIES, Kyowa Chemical. **KW-2000**. Disponível em: <http://kyowa-chem.jp/en/products/pdf/en_kw2000.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2015.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA (França) (Org.). **Technology Roadmap: Biofuels for Transport**. Paris: International Energy Agency - IEA, 2011. 52 p.

LI, Yihuai et al. Preparation, characterization and application of heterogeneous solid base catalyst for biodiesel production from soybean oil. **Biomass And Bioenergy**. , p. 2787-2795. 24 mar. 2011.

LOTINA, Ana M^a Serrano. **Obtención de hidrógeno a partir de biogás mediante catalizadores derivados de hidrotalcita**. 2012. 264 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2012.

MACEDO, Julio Lemos. **Caracterização da Acidez de Zeólitas por Métodos Térmicos e Espectroscópicos**. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil, 2003.

MCKENZIE, Andrew L.; FISHEL, Christopher T.; DAVIS, Robert J.. Investigation of the Surface Structure and Basic Properties of Calcined Hydrotalcites. **Journal Of Catalysis**. , p. 547-561. jun. 1992.

Ministério de Minas e Energia. **BIODIESEL: O NOVO COMBUSTÍVEL DO BRASIL**. Abril, 2004. 12 p. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/galerias/arquivos/biodiesel/cartilha_biodiesel_portugues.pdf> Acesso em: 10 out. 2014.

Ministério de Minas e Energia. **BIODIESEL: PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DO BIODIESEL**. Brasília, DF. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/pnpb.html>> Acesso em: 10 out. 2014.

NAVARRETE, Maria Elia Cabrera. **PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE HIDROTALCITAS MgAlCr CALCINADAS NA CONVERSÃO DE ETANOL**. 2007. 246 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

REYERO, I. et al. Structured catalysts based on Mg–Al hydrotalcite for the synthesis of biodiesel. **Catalysis Today**. , p. 211-219. 21 maio 2013.

RODRIGUES, Juliana Petrocchi. **Avaliação da produção de combustíveis em processo de craqueamento térmico de óleo de soja em regime contínuo**. 2007. 50 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

SANTACESARIA, E. et al. Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. **Catalysis Today**. , p. 2-13. 06 jun. 2012.

SEMWAL, Surbhi et al. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**. , p. 2151-2161. 23 out. 2011.

SERIO, M. di et al. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. **Industrial Engineering Chemistry Research**. , p. 3009-3014. 2006.

SHARMA, Yogesh C. et al. Latest developments on application of heterogeneous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review. **Fuel**. , p. 1309-1324. 2011.

SILVA, Carla Cristina C.m. et al. Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst. **Fuel Processing Technology: Fuel Processing Technology**. , p. 205-210. 2010.

SILVA, Valentim da et al. Hidróxidos Duplos Lamelares como Matrizes para Fertilizantes de Liberação Lenta de Nitrato. **R. Bras. Ci.**, v. 38, p.272-277, set. 2014.

TAPANES, Neyda de la Caridad Om. **Produção de biodiesel a partir da transesterificação de Óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas* lin): Estudo teórico e experimental**. 2008. 204 f. Dissertação (Doutorado) - Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

TARIQ, Muhammad; ALI, Saqib; NASIRKHALID. Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**. , p. 6303-6316. 30 ago. 2012.

TICHIT, Didier et al. Textural Properties and Catalytic Activity of Hydrotalcites. **Journal Of Catalysis**. , p. 50-59. mar. 1995.

TRAKARNPRUK, Wimonrat; PORNTANGJITLIKIT, Suriya. Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties. **Renewable Energy**. , p. 1558-1562. 2008.

VILLANUEVA, Sandra Bizarria Lopes. **Preparação e Caracterização de Hidrotalcitas Mg/Al Calcinadas e suas Propriedades Catalíticas para Reações de Conversão de Etanol**. 2005. 238 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

XIE, Wenlei; PENG, Hong; CHEN, Ligong. Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. **Journal Of Molecular Catalysis**. p. 24-32. 16 nov. 2005.

ZABETI, Masoud; DAUD, Wan Mohd Ashri Wan; AROUA, Mohamed Kheireddine. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**. , p. 770-777. 21 mar. 2009.